

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALUIZIO JOSÉ SALVADOR

ORDEM QUÍMICA E TENSÃO RESIDUAL EM FILMES FINOS DE  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$

CURITIBA

2019

ALUIZIO JOSÉ SALVADOR

ORDEM QUÍMICA E TENSÃO RESIDUAL EM FILMES FINOS DE  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca

CURITIBA  
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

S182o Salvador, Aluizio José  
Ordem química e tensão residual em filmes finos de  
 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [Recurso eletrônico] / Aluizio José Salvador –  
Curitiba, 2019.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná,  
Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física.

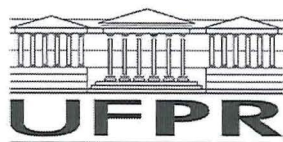
Orientador: Dante Homero Mosca

1. Filmes finos ( $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ). 2. Difração de raios X. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Mosca, Dante Homero. III.  
Título.

CDD: 530.416

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ALUIZIO JOSE SALVADOR** intitulada: **Ordem química e tensão residual em filmes finos de Ni<sub>2</sub>MnGa**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 22 de Fevereiro de 2019.

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

GUINTHER KELLERMANN

Avaliador Interno (UFPR)

CARLOS MAURÍCIO LEPIENSKI

Avaliador Externo (UFPR)

*Dedico esta dissertação à minha Mãe, ao meu Pai e à minha Irmã, por estarem presentes em todas as etapas de desenvolvimento deste trabalho, sendo meu ponto de segurança nos momentos de mais necessidade e por me ensinarem os verdadeiros valores da vida.*

# Agradecimentos

Ao Professor Dante que, ainda com cautela acerca das dificuldades de realização de um trabalho experimental, topou me orientar e esteve presente em todas as etapas do meu mestrado, sempre dando suporte para minha formação como pesquisador. Ao Itamar que, além de ter me possibilitado conhecer, estar e usufruir de todas as facilidades do LNLS, me acolheu em sua casa durante minha estada em Campinas, juntamente com a Sara, o Greg e o Butiá.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, ao Técnico da linha XRD2 e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano, por todo suporte físico e técnico, na produção e caracterização dos filmes finos. Ao Laboratório de Microscopia da UFPR pela checagem da composição dos nossos filmes e ao Laboratório de DRX da UFPR pela caracterização do nosso alvo.

Aos professores Dr. Ivo Alexandre Hummelgen (*in memoriam*), Dr. Guinther Kellermann e Dr. Carlos Lepienski, pelas valiosas contribuições nos processos de qualificação e defesa desta dissertação.

Aos colegas de laboratório de Campinas do grupo “*Hora do foguete*”, do laboratório LANSEN e aos colegas pesquisadores do grupo “*Pais de família*”. Com certeza as discussões e conversas feitas com vocês são a mais importante parte do trabalho que não podem estar registrada nele.

Ao PPGFis, à CAPES e ao CNPq por todo suporte estrutural e financeiro na realização deste projeto.

*“Estudo muito apenas para não esquecer o tamanho da minha ignorância.”*

## RESUMO

Ligas com Memória de Forma Magnética formam uma importante classe de materiais chamados funcionais ou inteligentes, com a característica de recuperar a forma original após uma deformação, seja pela ação de um campo magnético ou pela variação da temperatura. Dois principais parâmetros que interferem diretamente nessa propriedade são a ordem química e a tensão residual. A desordem química de ocupação dos sítios de rede cristalina e a tensão residual, dentre outros efeitos, alteram o grau de tensão mecânica armazenado e disponível para conversão nas fronteiras geminadas intrínsecas da fase martensítica, comumente encontrada retida numa matriz austenítica. Neste trabalho investigamos a obtenção de filmes finos do composto Heusler estequiométrico  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , produzidos via *DC Magnetron Sputtering*, mediante diferentes temperaturas de recozimento. Os substratos escolhidos são GaAs (111), que induzem o crescimento de filmes com alto grau de textura cristalina, e vidro flexível, que também leva ao crescimento de filmes policristalinos com algum grau de textura, cuja caracterização por difração de raios X indica ter disposição de planos (110) paralelos à superfície de ambos os substratos usados. Nos filmes submetidos à tratamento térmico, o nível de cristalinidade tende a aumentar em função do aumento da temperatura de recozimento, na mesma proporção do aumento de fase martensítica retida dentro da matriz austenita. Devido a uma coincidência algébrica entre os valores dos fatores de espalhamento atômico dos átomos desta liga, as reflexões usualmente usadas para determinação da ordem química, são praticamente nulas e de difícil detecção experimental. Desta forma desenvolveu-se um método alternativo para determinação da ordem química nestes compostos, baseado em reflexões que apenas surgem no padrão de difração de raios X devido a desordem química. Os filmes crescidos à temperatura ambiente exibem alto valor de tensão residual, que pode ser causada pela grande desordem estrutural ou ainda pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica da liga e do substrato na faixa de temperatura excursionada. Nas amostras submetidas tratamento térmico, os valores de tensão residual tendem a aumentar em função do aumento da temperatura de recozimento, indicando um mecanismo térmico de indução de tensão residual em nossas amostras. De fato, os valores de tensão residual decorrentes da diferença dos coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme, são na mesma ordem de grandeza dos resultados experimentais. Especificamente, foi demonstrada a viabilidade de obter filmes finos do composto  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  com progressivo grau de ordenamento químico, tanto em substratos cristalinos quanto em substratos amorfo, mediante recozimentos térmicos curtos de uma hora e trinta minutos em temperaturas de 150°C, 300°C, 450°C e 600 °C.

**Palavras-chaves:** filmes finos de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , difração de raios X, ordem química, tensão residual.



## ABSTRACT

Magnetic Shape Memory Alloys form an important class of functional or smart materials, with the property of recover their original shape after a deformation, either by the action of a magnetic field or by the variation of temperature. Two main parameters which directly interfere with this property are chemical order and residual stress. The chemical disorder in the occupation of the crystal lattice sites and residual stress, among other effects, change the degree of mechanical stress stored and available for use in the twin-boundaries inherently formed in the martensitic phase, commonly retained in austenitic matrices. In this work we investigated the thin films of the stoichiometric Heusler  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  compound, via *DC Magnetron Sputtering* and with different annealing temperatures. The substrates chosen are GaAs (111), which induce the growth of films with high degree of crystalline texture, and flexible glass, which also leads to polycrystalline films with some degree of texture which X-ray diffraction characterization indicates having a preferential alignment of the (110) planes in the surfaces of both substrates used. In the films submitted to heat treatment, the degree of crystallinity have the tendency to increase as a function of the increase of annealing temperature, in the same proportion of the increase of martensite phase commonly retained within the austenite matrix. Due to an algebraic coincidence between the atomic scattering factors of the atoms of this alloy, the reflections often used to determine the chemical order are practically null and difficult to detect experimentally. In this way, an alternative method was developed to determine the chemical order in this compound, based on reflections that only appear in the X ray diffraction pattern due to the chemical disorder. The films grown at room temperature exhibit a high residual stress value, which is accompanied by high structural disorder and difference between the thermal expansion coefficients of the alloy and the substrate in the temperature interval. In the samples submitted to heat treatment, the values of residual stress tend to increase as a function of the increase of annealing temperature, indicating a thermal mechanism behind residual stress. In fact, the estimates for residual stress caused by the difference of the coefficients of thermal expansion between the substrate and the film are in the same order of magnitude of the experimental results. Specifically, we have demonstrated the feasibility of obtaining thin films of the  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  compound with progressive degree of chemical ordering, both on crystalline substrates and on amorphous substrates, provided that they are submitted to thermal annealing of one hour and thirty minutes at temperatures of 150°C, 300°C, 450°C and 600°C.

**Key-words:**  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  thin films, X-ray diffraction, chemical order, residual stress.

# Lista de ilustrações

Figura 1	– Tensão $\sigma$ aplicada em função da deformação $\epsilon$ sofrida por diversos tipos de atuadores. As linhas vermelhas são os limites máximos dos valores de tensão e deformação de cada tipo de dispositivo. A tensão $\sigma$ é definida como a força aplicada por unidade de área da seção transversal de um atuador, que resulta numa deformação $(1+\epsilon)L$ , onde $L$ é o comprimento inicial do dispositivo. Adaptado da Ref. [1]. . . . .	16
Figura 2	– Adaptado da Ref. [2]. (a) Orientação relativa entre a amostra e o campo magnético aplicado e (b) deformação da amostra em função do campo magnético aplicado a 9,85°C. . . . .	17
Figura 3	– Esquematização da reorientação das variantes martensitas induzidas por campos magnéticos externos. Adaptado da Ref. [3]. . . . .	19
Figura 4	– (a) (I) Plano geminado (101) numa estrutura cristalina $L2_1$ com $c/a > 1$ . (II) Célula unitária martensita desenhada na cor rosa e em (III) o mesmo plano mas com índices (112) na célula unitária. (b) Direção de magnetização $\vec{M}$ da célula unitária martensita antes ( $H = 0$ ) e depois $H > 0$ de sofrer o esticamento. A direção de magnetização tem sempre a mesma direção do eixo $c$ . Adaptado da Ref. [4]. . . . .	19
Figura 5	– Movimentos de (a) fronteira geminada e (b) fronteira de fase. Adaptado da Ref. [3] . . . . .	20
Figura 6	– Medidas de DRX para filmes de $Ni_2MnGa$ crescidos em diferentes potências no equipamento <i>DC Magnetron Sputtering</i> , indicados por NMG 25, 45, 75 e 100W. Os filmes também passaram por um pós recozimento à 600°C por 1 hora. . . . .	22
Figura 7	– Estrutura cristalina de um composto Heusler: os átomos A, B, C e D ocupam as posições de Wyckoff 4a (0,0,0), 8c (3/4, 3/4, 3/4), 4b (1/2, 1/2, 1/2) e 8c (1/4, 1/4, 1/4), respectivamente . . . . .	24
Figura 8	– Estruturas cristalinas da Tab. 2 com simetria $L2_1$ . . . . .	25
Figura 9	– Estruturas cristalinas da Tab. 2 com simetria XA. . . . .	26
Figura 10	– Padrão de DRX simulado no programa Vesta para as estruturas $L2_1$ e XA mostrando a diferença de intensidade dos picos de difração dos planos (111) e (200). O inserto mostra em detalhe que a intensidade do pico de difração dos planos (220) é a mesma para as duas simetrias consideradas. . . . .	26
Figura 11	– Principais tipos de subestruturas presentes numa estrutura com simetria $L2_1$ . . . . .	28

Figura 12 – (a) Estrutura com completa desordem química, referente a $x = 0.5$ e $y = 0.25$ na Tab. 4, porém os átomos de Ni do sítio D não foram afetados. (b) DRX teórico na região de interesse, que engloba as reflexões dos planos permitidos e proibidos para uma estrutura ordenada, realizado no <i>software</i> Vesta. . . . .	32
Figura 13 – (a) Padrão simulado de difração de raios X para uma estrutura cristalina de $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , na fase austenita com parâmetro de rede igual à 5,78764 Å e utilizando uma radiação com comprimento de onda igual à 1,5486 Å. (b) Região de interesse para determinação da desordem química, onde encontram-se as reflexões de ordem dos planos 111 e 200, para três casos: Ordenado, Parcialmente desordenado e Completamente desordenado quimicamente. . . . .	34
Figura 14 – Definição dos ângulos $\phi$ , $\psi$ e $\theta$ utilizados na análise da tensão residual. Em (a) um desenho esquemático e em (b) o <i>cradle</i> da linha XRD2 do LNLS, com a identificação das varreduras dos três ângulos. . . . .	35
Figura 15 – Definição (a) do tensor tensão $\sigma_{ij}$ num filme fino e (b) dos ângulos $\theta$ e $\psi$ em relação ao filme. É possível verificar em (b) que o espaçamento atômico no plano representado pelos átomos em verde é menor em comparação ao espaçamento atômico no plano dos átomos representados em vermelho. Isto faz com que o valor de $d$ em diferentes posições $\psi$ ( $\psi_1$ , $\psi_2$ e $\psi_3$ ) obtido pela varredura em $\theta$ seja diferente. . . . .	36
Figura 16 – Simulação de um caso de tensão residual.(a) DRX teórico para nove diferentes ângulos $\psi$ . (b) Variação de $d_\psi$ em função de $\sin^2\psi$ . . . . .	37
Figura 17 – A equivalência da distribuição de tensão numa mola pode ser feita considerando extremidades opostas de uma mesma espira como os átomos alinhados numa rede cristalina. No lado esquerdo a deformação sofrida pela mola quando submetida a diferentes tensões e a direita uma representação da geometria dos filmes sobre os substratos, em cada um dos casos. Na parte superior do quadro o caso comprimido e na parte inferior o caso tensionado, que geralmente ocorrem devido a uma incompatibilidade dos parâmetros de rede entre o filme e o substrato. . .	38
Figura 18 – Diagrama do processo de deposição na câmara de vácuo de um sistema tipo <i>DC Magnetron Sputtering</i> . . . . .	40
Figura 19 – Visão geral do <i>Sputtering</i> . (a) Porta substratos utilizado como suporte de crescimento para as amostras, as quais são fixadas com presilhas identificadas na imagem. (b) Câmara de vácuo aberta. Em um dos canhões, encontra-se o alvo com composição nominal de $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ com 2 polegadas de diâmetro. . . . .	41

Figura 20 – Representação do trajeto percorrido pela luz síncroton do anel até a estação experimental. Neste caminho encontram-se, além do eletroímã SRC que direciona o feixe do anel para a linha, todo aparato ótico responsável por filtrar e colimar o feixe na energia de interesse, até a Estação Experimental ES [5]. . . . .	42
Figura 21 – Difrátogramas de raios X medidos em temperatura ambiente, usando radiação Síncrotron com $\lambda = 0,15486$ nm, na geometria GID com ângulo de incidência de $3^\circ$ , sobre substratos de (a) vidro e (b) GaAs (111). O menor intervalo angular nos difratogramas das amostras depositadas sobre substrato de GaAs são devido a coincidência da reflexão dos planos (111) do GaAs e da $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ em torno de $2\theta = 27^\circ$ . . . . .	44
Figura 22 – (a) Estrutura com completa desordem química, referente a $x = 0.5$ e $y = 0.25$ na Tab. 4. (b) Padrão de DRX teórico na região de interesse, que engloba as reflexões dos planos com todos os índices de Miller ímpares, pares e reflexões proibidas para uma estrutura ordenada, como a da Fig. 8a, e uma desordenada. . . . .	46
Figura 23 – Variação do módulo quadrado do fator de estrutura, para os casos 2 e 4 da Tab. 7, em função do parâmetro P. . . . .	48
Figura 24 – Variação do módulo quadrado do fator de estrutura, para o caso 6 da Tab. 7, em função do parâmetro P. . . . .	48
Figura 25 – Um conjunto de planos atômicos da família $\{220\}$ com interferência construtiva representados em azul, para uma liga ordenada em (a) e com máxima desordem em (b). Para melhor visualização, a estrutura está replicada nas direções y e z. . . . .	49
Figura 26 – Dois conjuntos de planos atômicos da família $\{200\}$ com interferência construtiva representados em azul e vermelho, para uma liga ordenada em (a) e com máxima desordem em (b). . . . .	49
Figura 27 – Dois conjuntos de planos atômicos da família $\{111\}$ com interferência construtiva representados em azul e vermelho, para uma liga ordenada contendo apenas átomos de Ni em (a), contendo átomos de Mn e Ga em (b) e no caso com máxima desordem em (c). . . . .	50
Figura 28 – Reflexões de planos da família $\{210\}$ , representados em azul e vermelho, no caso da liga ordenada em (a) e (b), e no caso com máxima desordem em (c) e (d). Para melhor visualização, a estrutura está replicada nas direções y e z. . . . .	51

Figura 29 – Medidas de DRX na região de interesse para o cálculo da desordem química, (a) no substrato de vidro e (b) no substrato de GaAs. (c) Parâmetro de desordem $P$ obtido de (a) e (b) em função da temperatura de pós recozimento, e a relativa porcentagem de desordem é mostrada no eixo da direita. . . . .	51
Figura 30 – Distribuição $d_\psi$ das reflexões correspondentes aos planos (220) dos filmes finos depositados sobre os substratos de (a) vidro flexível e (b) GaAs. A medida na amostra S5 não foi finalizada e por isso não é mostrada na figura. . . . .	53
Figura 31 – Ajuste de curvas Gaussianas utilizado para determinação da largura a meia altura, intensidade e intensidade integrada das reflexões na medida de difração de raios X. Este procedimento foi repetido para todas as amostras da Tab. 8. . . . .	55
Figura 32 – Imagens de AFM analisadas pelo <i>software Gwydion</i> , das amostras crescidas a temperatura ambiente e sem pós recozimento sobre (a) Vidro e (b) GaAs, e para os filmes crescidos com temperatura do substrato a 300°C e pós recozidos na mesma temperatura por 1,5 horas, sobre substrato de (c) Vidro e (d) GaAs. Para melhor identificação das figuras, na coluna da esquerda estão os filmes sobre substrato de vidro e na coluna da direita os filmes sobre substrato de GaAs. Na primeira linha os filmes crescidos a temperatura ambiente e sem pós recozimento (amostras S1) e na segunda linha os filmes crescidos com temperatura do substrato a 300°C e pós recozidos na mesma temperatura por 1,5 horas (amostras S4). . . . .	56

# Lista de tabelas

Tabela 1	– Comparação de indicadores de performances de diferentes tipos de atuadores. Fonte: Dados extraídos da Ref. [1]. . . . .	15
Tabela 2	– Identificação das simetrias $L2_1$ e XA nas possíveis distribuições dos átomos de uma liga com proporção 2:1:1 nos sítios A, B, C e D de uma estrutura Heusler . . . . .	25
Tabela 3	– Sete possíveis distribuições dos átomos de uma estrutura $X_2YZ$ nos sítios atômicos em função do parâmetro de ordem $\alpha$ . . . . .	29
Tabela 4	– DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE ORDEM $x$ E $y$ . . . . .	31
Tabela 5	– PROPOSTA DE REDEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE ORDEM $x$ E $y$ . . . . .	33
Tabela 6	– Condições de crescimento impostas nos filmes. Na primeira coluna são nomeadas cada uma das seções. Na segunda coluna as temperaturas dos substratos em cada um dos depósitos e as temperaturas de recozimento são indicadas na terceira coluna. . . . .	41
Tabela 7	– Desordens $B2$ e $L2_1$ descritas pelo parâmetro $P$ . . . . .	47
Tabela 8	– Valores de tensão residual experimentais $\sigma_{  }$ obtidos pela Eq. 2.15, tensão residual induzida termicamente $\sigma_{th}$ dada pela Eq. 4.4 usando $E = 123\text{GPa}$ [6] [7] [8] [9], $\nu = 1/3$ e $d_0 = 0.5825\text{nm}$ . Os tamanhos de grão são estimados usando as imagens de AFM e comparados com o comprimento de coerência obtidos pela fórmula de Scherrer na reflexão de Bragg dos planos (220). As porções de fases austenita e martensita são estimadas usando a intensidade integrada das reflexões de Bragg (220) correspondentes as fases austenita e martensita [10]. . . . .	54

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS</b>	<b>24</b>
<b>2.1</b>	<b>Compostos Heusler</b>	<b>24</b>
2.1.1	Estrutura Cristalina	24
2.1.2	Formação da liga	26
<b>2.2</b>	<b>Determinação da Ordem Química em ligas <math>X_2YZ</math></b>	<b>27</b>
2.2.1	Primeiros modelos	28
2.2.2	Aprimoramento do modelo	30
2.2.3	Aplicação do modelo proposto por Sugahara	33
<b>2.3</b>	<b>Tensão Residual em filmes finos</b>	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS</b>	<b>39</b>
<b>3.1</b>	<b>DC Magnetron Sputtering</b>	<b>39</b>
3.1.1	Princípio	39
3.1.2	Equipamento	40
3.1.3	Crescimento dos filmes	40
<b>3.2</b>	<b>Linha de Luz XRD2</b>	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E TENSÃO RESIDUAL</b>	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Estrutura cristalina</b>	<b>44</b>
<b>4.2</b>	<b>Ordem Química</b>	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>Tensão Residual</b>	<b>52</b>
<b>4.4</b>	<b>Microscopia de Força Atômica - AFM</b>	<b>56</b>
<b>4.5</b>	<b>Comentários Finais</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>58</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>60</b>

# 1 Introdução

Ligas com Memória de Forma (SMA) são uma importante classe de materiais inteligentes, cuja principal característica é lembrar sua forma original. Assim se deformadas pela ação de alguma força, elas podem retornar à sua geometria inicial quando aquecidas. Essa propriedade foi observada pela primeira vez na década de 1930, quando Olander [11] obteve novas transições de fase em ligas de Cádmiio-Ouro e o Nitinol (acronismo de *Nickel-Titanium Naval Ordnance Laboratories*) foi o primeiro material deste tipo a ser comercializado devido à sua estabilidade, baixo custo e alto desempenho termo-mecânico [12]. Desde então, diversos trabalhos têm ajudado no entendimento deste fenômeno e, um recente desenvolvimento teórico e computacional acerca de SMA, é feito levando em conta a reorientação martensítica e múltiplas transformações de fase direta/reversa, incluindo também resposta termo-mecânica, transformações de fase de baixa tensão, bem como propriedades elásticas dependentes da transformação [13].

Esta capacidade de deformar sob a ação de alguma força é uma propriedade atrante para produção de atuadores, que podem ser entendidos como dispositivos que possuem alguma resposta mecânica para algum sinal de controle. Além das SMAs (deformam sob a mudança de fase estrutural), cita-se como exemplo de potenciais materiais para atuadores os Piezoelétricos (deformam sob a aplicação de um campo elétrico), Magnetostrictivos (deformam sob a aplicação de um campo magnético) e, um atuador natural, o músculo humano (deforma quando a energia acumulada no nucleotídeo ATP induz as proteínas de Miosina a mudarem de forma). A Tabela 1, faz a comparação entre esses exemplos, acerca das principais características exigidas para um atuador. A frequência

Tabela 1 – Comparação de indicadores de performances de diferentes tipos de atuadores.

Fonte: Dados extraídos da Ref. [1].

Tipo do atuador	Frequência $f_{max}(s^{-1})$	Resolução $\epsilon_{min}$	Densidade $\rho(Kg.m^{-3})$
Piezoelétrico	$10^5 - 10^7$	$10^{-8} - 10^{-7}$	1750-1900
Magnetostrictor	$\approx 10^7$	$10^{-7} - 10^{-6}$	6500-9100
SMA	$10^{-2} - 10^0$	$10^{-5} - 10^{-4}$	6400-6600
Músculo Humano	$10^1 - 10^2$	$10^{-4} - 10^{-2}$	1000-1100

torna-se um parâmetro importante em atuadores que necessitam operar em ciclos. A resolução, que pode ser entendida como uma “quantização” ou “passo” de deformação, é importante pois existem aplicações que necessitam: de duas posições (liga/desliga), de milhares de posições (controlar um braço mecânico), de alta precisão (na ordem do comprimento da luz visível) ou de baixa precisão (alguns décimos de milímetro). E a densidade, uma vez que as aplicações tecnológicas tem exigido dispositivos cada vez menores.



Para melhor compreender a Tab. 1, deve-se analisá-la em conjunto com a Fig. 1, que relaciona a Tensão de atuação em função da Deformação de atuação dos materiais, cuja curva é o parâmetro chave para um promissor candidato a atuador. Assim deve-

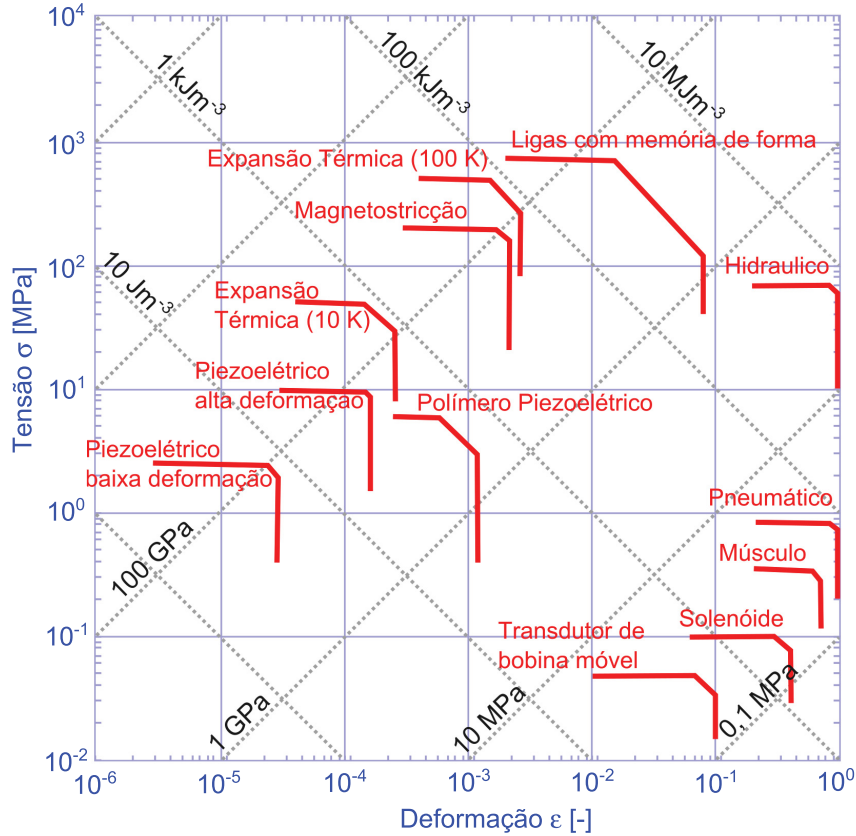


Figura 1 – Tensão  $\sigma$  aplicada em função da deformação  $\epsilon$  sofrida por diversos tipos de atuadores. As linhas vermelhas são os limites máximos dos valores de tensão e deformação de cada tipo de dispositivo. A tensão  $\sigma$  é definida como a força aplicada por unidade de área da seção transversal de um atuador, que resulta numa deformação  $(1 + \epsilon)L$ , onde  $L$  é o comprimento inicial do dispositivo. Adaptado da Ref. [1].

se notar que atuadores de SMA operando com valores elevados de tensão de atuação (que pode ser de natureza residual) atingem uma tensão de atuação reduzida, porque existe uma quantidade constante de energia por unidade de volume disponível a partir da transformação martensítica que aciona o atuador. Complementarmente, existem diversas limitações no trabalho realizável de um dispositivo piezoelétrico, sendo que dispositivos com memória de forma podem produzir cerca de quatro ordens de grandeza de trabalho maior por unidade de volume do que dispositivos piezoelétricos [1].

Essas potencialidades dos SMA possibilitam e motivam o desenvolvimento de dispositivos com aplicação multidisciplinar, como nos setores automotivo, aeroespacial, de robótica e em biomedicina. A primeira aplicação comercial data de 1969, quando o Nitinol foi usado como uma espécie de acoplador ou junção dos tubos de fluídos hidráulico do caça F-14, contruído pelo Grupo Aeroespacial Grumman [12]. Desde então, dispositivos

baseados em SMA têm sido usados em aplicações tecnológicas e uma excelente compilação é encontrada na Ref. [14].

Uma subclasse das SMA são as Ligas com Memória de Forma Magnética (MSMA), na qual a mudança de fase estrutural, consequentemente a deformação, é causada por campos magnéticos. Destaca-se entre as demais por admitir deformações em alta frequência ( $> 1$  kHz) com energia atuadora transmitida via campo magnético e não por mecanismos de transferência de calor [15]. Isto também desperta interesse tecnológico, especialmente no desenvolvimento de microatuadores, que além da alta frequência, oferecem deformação relativa acima de 10%, superando os sensores piezoelétricos e magnetostriktivos [16].

O efeito de Memória de Forma Magnética (MSM) foi observado pela primeira vez por Ullako [2], no qual uma liga de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  sem tensão, apresentou uma deformação de aproximadamente 0,2% na direção [001] sob a aplicação de um campo magnético de 8 KOe à uma temperatura de  $-8,15^\circ\text{C}$ . A amostra estudada tinha a forma retangular, com 6 mm de comprimento e poucos milímetros quadrados de base, como mostrado na Fig. 2a, onde mediu-se a deformação na direção [001] em função da temperatura, com o campo magnético aplicado nas direções [001] e [110] variando de 0 a 10 KOe. A curva gerada é

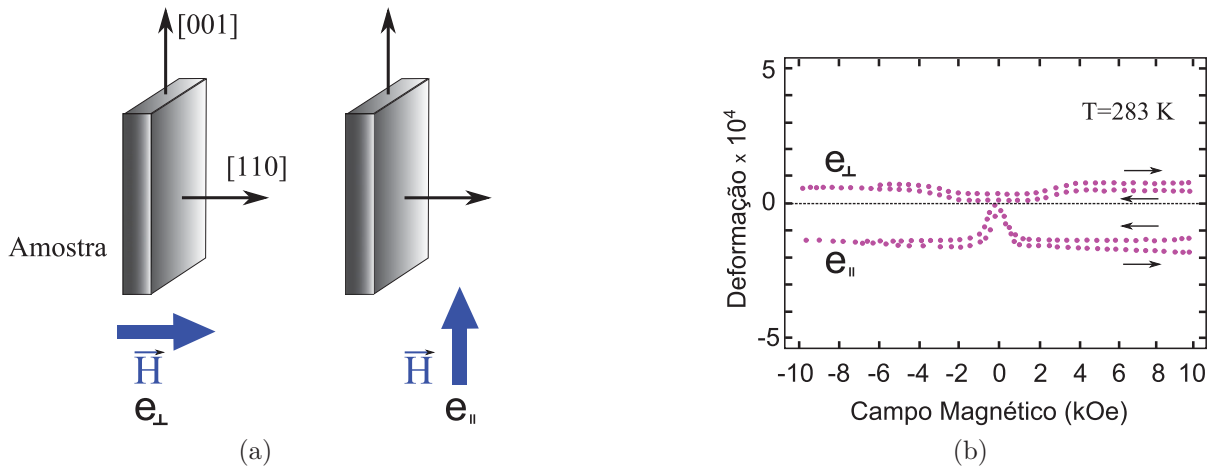


Figura 2 – Adaptado da Ref. [2]. (a) Orientação relativa entre a amostra e o campo magnético aplicado e (b) deformação da amostra em função do campo magnético aplicado a  $9,85^\circ\text{C}$ .

mostrada na Fig. 2b, sendo que a deformação ocorre preferencialmente na direção [001], especialmente quando o campo magnético aplicado tem esta mesma direção. A Ref. [14] ainda reforça que os dispositivos MSMA podem oferecer uma densidade de energia de  $2,5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ , enquanto que os Piezoelétricos dispõem de  $1,2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , ou seja, para a mesma saída de trabalho, muito menos massa de material é necessária para executar a atuação [17]. Ainda no mesmo ano, Ullako e Aaltio fundaram a AdaptaMat Ltda., uma empresa sediada em Helsinque, na Finlândia, que fabrica e vende materiais e produtos de MSM para dispositivos eletromecânicos. Produz elementos MSM, atuadores e peças de material MSM em formas retangulares ou quadradas, que são utilizadas para gerar

movimento linear, sensores de distância, força, pressão e campo magnético, gerador de energia, entre outras [18].

Desde então, diversos trabalhos teóricos e experimentais desenvolveram-se afim de compreender o fenômeno nessas estruturas de Ni-Mn-Ga [19] [20] [21], assim como em diversas outras ligas cujo efeito de MSM também foi observado, como por exemplo as baseadas em Fe e Co (Fe-C, Fe-Pd, Fe-Mn-Si, Co-Mn, Fe-Co-Ni-Ti) [4], Ni-Mn-In [22], Ni-Mn-Co-In [23] e Ni-Mn-Sb [24]. Já foram relatados valores de deformação relativa do Ni<sub>2</sub>MnGa cristalino mediante aplicação de campo magnético de 1 T que pode atingir até 10% à temperatura ambiente [2][25]. Normalmente, uma haste de liga pode facilmente fornecer deformações de 3-5% em frequências da faixa de 1 a 10 kHz [26]. Entretanto, apesar do entendimento dos mecanismos dessas ligas “bulk” estar bem estabelecido, a compreensão dos mecanismos magneto-elásticos dessas ligas em geometria de filmes finos sobre substratos rígidos e flexíveis, onde o filme possui restrições mecânicas na direção do plano e somente a direção perpendicular para distensão livre, é ainda pequena.

Em filmes finos de Ni<sub>2</sub>MnGa crescidos sobre substratos cristalinos de GaAs, observou-se o efeito MSM, mas com uma significativa dependência sobre os vínculos mecânicos impostos pelo crescimento sobre os substratos usados [27] [28]. A elevada magnetostricção dessa ligas é em grande parte devida a redistribuição das chamadas variantes cristalográficas do material. Esse termo é usado para descrever as orientações finais de domínios cristalinos nucleados, no processo de formação com uma orientação inicial predefinida pelas condições de crescimento da amostra. Após a transformação de fase estrutural em que a fase de alta simetria (austenítica cúbica (A)) transforma-se em uma fase de mais baixa simetria (martensítica tetragonal (M)), comumente existe uma fração de fase retida em meio a fase predominante à temperatura ambiente. Isso ocorre com o alongamento de uma das dimensões cristalinas e o encurtamento das outras duas, via de regra, praticamente conservando o volume das células unitárias. A Figura 3a mostra uma fase A, cuja tensão gerada para a formação de uma fase M pode ser relaxada por “deslizamento” (Fig. 3b) ou pelo “esticamento” de variantes geminadas (Fig. 3c) que compartilham dos mesmos pontos de rede. De fato, estes dois processos minimizam a energia de deformação entre a fase M e seu entorno não transformado. O movimento de esticamento das variantes geminadas é geralmente um modo de deformação que necessita menos energia em comparação ao deslizamento, especialmente em ligas ordenadas quimicamente, uma vez que o deslizamento envolve a quebra de ligações químicas ao longo de superfícies com componentes paralelas e perpendiculares à direção de deformação, enquanto o esticamento quebra as ligações apenas em algumas dessas superfícies [4].

As variantes tendem a formar fronteiras de grão geminadas segundo planos cristalinos específicos. Esses planos usualmente correspondem a planos de cisalhamento. Portanto, as fronteiras de grão geminadas acabam servindo como regiões de armazenamento

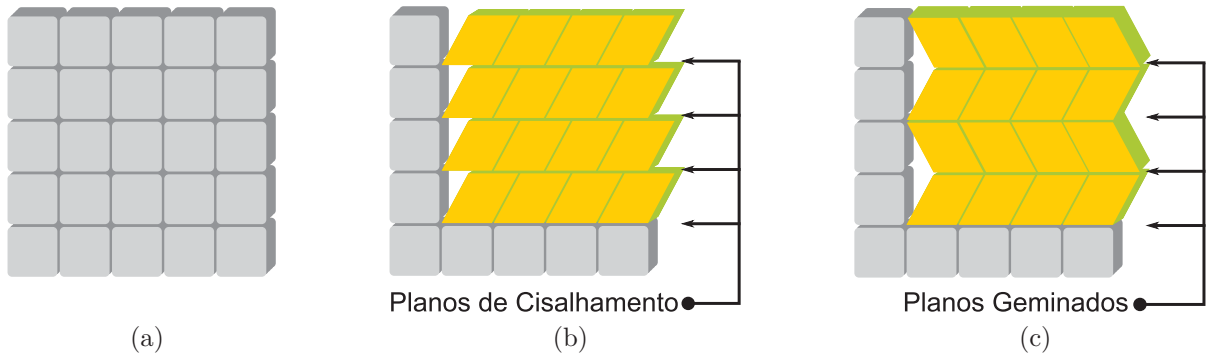


Figura 3 – Esquematização da reorientação das variantes martensitas induzidas por campos magnéticos externos. Adaptado da Ref. [3].

de tensão mecânica frente aos processos de cisalhamento. Na fase martensita encontra-se variantes em diferentes famílias de orientações cristalográficas, como (101) e (112), e em cada uma dessas variantes os momentos magnéticos encontram-se preferencialmente alinhados com os eixos cristalográficos  $c$  (Fig. 4a). Na aplicação do campo magnético,

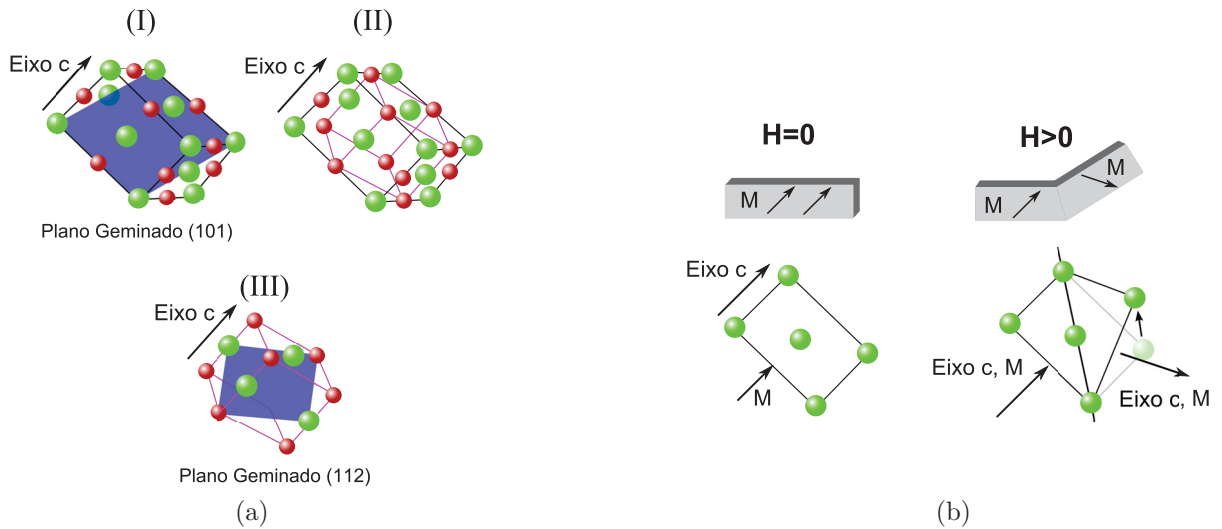


Figura 4 – (a) (I) Plano geminado (101) numa estrutura cristalina  $L2_1$  com  $c/a > 1$ . (II) Célula unitária martensita desenhada na cor rosa e em (III) o mesmo plano mas com índices (112) na célula unitária. (b) Direção de magnetização  $\vec{M}$  da célula unitária martensita antes ( $H = 0$ ) e depois  $H > 0$  de sofrer o esticamento. A direção de magnetização tem sempre a mesma direção do eixo  $c$ . Adaptado da Ref. [4].

as variantes que não estão alinhadas com o campo aplicado serão tensionadas por uma pressão Zeeman, cujo valor máximo é  $2 M_s H$ , para alinhar seus momentos com o campo magnético externo. O movimento dessas variantes chamadas de responsivas, resulta em uma alteração macroscópica no comprimento (Fig. 4b) [29]. Nestas transformações de fase, podem ser levadas em conta até 24 variantes, porém isto torna a análise complexa e, um modelo proposto por O’Handley [4] mostra que a essência do efeito surge apenas entre as fronteiras de grão geminadas e entre as fronteiras de fase (Fig. 5), uma vez que a

energia magnética necessária para gerar uma deformação de até 7% na direção [001] é da mesma ordem que a energia gerada por uma tensão de 20 MPa nas fronteiras de grão e fase, que gera a mesma deformação. O’Handley ainda mostra que este caso é válido para

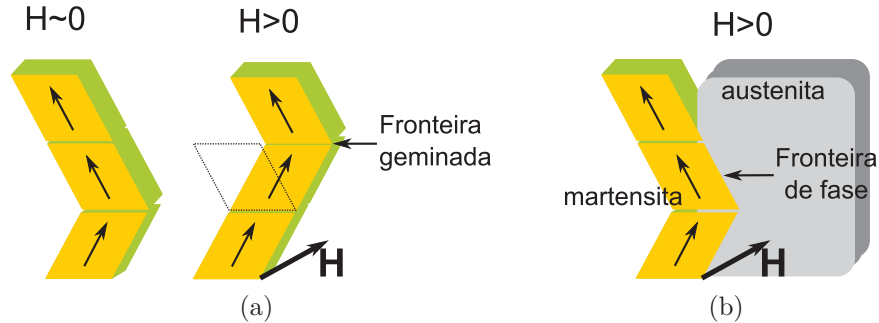


Figura 5 – Movimentos de (a) fronteira geminada e (b) fronteira de fase. Adaptado da Ref. [3]

materiais com alta anisotropia martensítica, isto é, quando a anisotropia é muito maior do que a energia de Zeeman.

É devido a natureza microscópica da transformação magnetoelástica que altas densidades de energia são envolvidas. A aplicação de um campo magnético induz o movimento das variantes cristalográficas e que acarretam uma redistribuição espacial dos domínios cristalográficos com deformações significativas. Cabe ressaltar que, esse efeito de deformação mecânica sob a ação de um campo magnético difere do efeito magnetostrictivo usual, onde os momentos magnéticos rotacionam das direções dos eixos de fácil magnetização para a direção do campo aplicado. A transformação estrutural e também termoelástica a partir de uma fase austenítica de alta temperatura leva a fase martensítica de baixa temperatura com propriedades ferromagnéticas. Observa-se uma histerese térmica associada a existência de fração de fase retida no caso de amostras massivas (*bulk*). No caso de filmes finos são raros os relatos de histerese térmica [30]. Devido a alta magnetostricção, uma liga de NiMnGa apresenta uma reorientação induzida magneticamente (MIR) das variantes martensíticas [2] [25] [31] [32] [33].

Neste trabalho, utilizam-se substratos comerciais cristalinos de GaAs, que induzem o crescimento de filmes das ligas cristalinas com alto grau de textura cristalina, pois os planos (110) mantêm-se dispostos paralelos à superfície e devido a proximidade do parâmetro de rede autenítico com o espaçamento interplanar (110) do GaAs. Também utiliza-se substratos de vidro flexível que, apesar de amorfos, igualmente induzem a formação de filmes policristalinos, com algum grau de texturização, na qual os planos (110) de alta densidade atômica das fases austenítica e martensita tendem a fazer paralelamente à superfície do substrato. Em suma, investigam-se efeitos de desordem química em filmes finos de Ni<sub>2</sub>MnGa estequiométricos policristalinos com algum grau de textura cristalina. Ademais, cabe lembrar que o cisalhamento em cristais cúbicos de face centrada

(fcc) ocorre preferencialmente ao longo do plano de maior compactação. Especificamente, o plano de cisalhamento é da família  $\{111\}$  e a direção é do tipo  $\langle 110 \rangle$  ou vice versa.

Na liga aqui em estudo, a grande separação dos átomos de Mn ( $> 0,4$  nm) implica que os elétrons do nível de caroço Mn 3d ocupado podem presumivelmente ser tratados como muito bem localizados, de modo que os elétrons 3d pertencentes a diferentes átomos de Mn não se sobrepõem consideravelmente. O ferromagnetismo nestes sistemas é descrito através de uma interação indireta, por meio de elétrons de condução, entre os momentos de Mn. De fato, o padrão de interações de troca é oscilatório e de longo alcance, indo além da distância da vizinhança mais próxima. Essa interação de troca oscilatório é denominada RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [34]. Um momento magnético próximo a  $4 \mu\text{B}$  é normalmente localizado sobre átomos de Mn, e os elétrons 3d de elétrons Ni e sp de átomos de Ga desempenham um papel importante de delocalização das propriedades magnéticas da liga. Usualmente a baixa polarização do spin experimentalmente observada é atribuída às desordens químicas e defeitos cristalinos que aumentam a desordem tipo anti sítios [35] [36] [37] [38] [39]. O grau de ordem/desordem também define se existe um acoplamento antiferromagnético (AFM) ou ferromagnético (FM) entre os átomos de Mn nos sítios Ga e os átomos de Mn nos locais apropriados nas ligas Ni-Mn-Ga. Portanto, a quantidade de átomos de Mn nos sítios de Ni determina se o acoplamento AFM ou FM será predominante na amostra [40]. A estabilidade relativa de várias fases magnéticas (uma FM e duas diferentes AFMs) é observada em vários compostos de Heusler [34]. O espaçamento interatômico Mn-Mn é o principal parâmetro que determina qual é o estado fundamental magnético global que irá se estabelecer. Finalmente, valores altos de tensão residual podem desfavorecer ou suprimir o movimento de fronteiras geminadas, levando a uma baixa fração de reorientação das variantes de martensita, e conseqüentemente uma baixa magnetostricção [37]. Além disso, a ordem magnética [41], a transição de fase martensita [42] [38] e a resposta magneto-elástica [6] são fortemente dependentes da ordem química da estrutura [40] [43]. Assim como as propriedades eletrônicas e a reorientação induzida magneticamente (MIR) estão relacionadas com a ordem química e a tensão residual, respectivamente.

Uma recente publicação de Sakon [44] reúne as principais pesquisas que têm ajudado no entendimento de MSMA e nossa contribuição neste trabalho de mestrado é avaliar a ordem química e a tensão residual em filmes finos de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  produzidos pela técnica de *DC Magnetron Sputtering*, submetidos a diferentes temperaturas de pós recozimento, afim de relacionar a interferência da temperatura nos parâmetros de interesse. Porém, uma especificidade da liga de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  dificulta o uso de modelos usuais de raios X para determinação da ordem química. As conhecidas reflexões de ordem dos planos (111) e principalmente dos planos (200), possuem intensidade muito próximas a zero, sendo difícil obtê-las experimentalmente. Isso deve-se ao fato do baixo valor do fator de estrutura destas reflexões, uma vez que os átomos de Mn e Ga possuem fatores de espalhamento



atômico muito próximos em valor e, a soma deles é muito próxima a duas vezes o fator de espalhamento atômico do Ni ( $f_{Mn} + f_{Ga} \approx 2f_{Ni}$ ), combinação que torna essas reflexões muito sensíveis a qualquer desordem, seja química ou estrutural. Além disso, Webster [45] já relatava que podem existir outros fatores que interferem nas intensidades das reflexões de DRX, que não a ordem química. Porém ainda assim é possível obter uma boa estimativa a respeito deste grau de ordenamento químico relativo entre diferentes amostras.

Estas circunstâncias circundam o primeiro objetivo deste trabalho, o desenvolvimento de um novo modelo de determinação da ordem química nessas ligas. Um parâmetro de desordem  $P$  é definido, levando em conta o aumento da intensidade na medida de difração de raios X da família de reflexões de planos proibidos  $\{210\}$ . Esta é uma reflexão que surge em  $2\theta \approx 35^\circ$  e já foi verificada experimentalmente no trabalho de Annadurai et al [37], porém os autores não a indexaram, conforme mostra a Fig. 6. O segundo objetivo

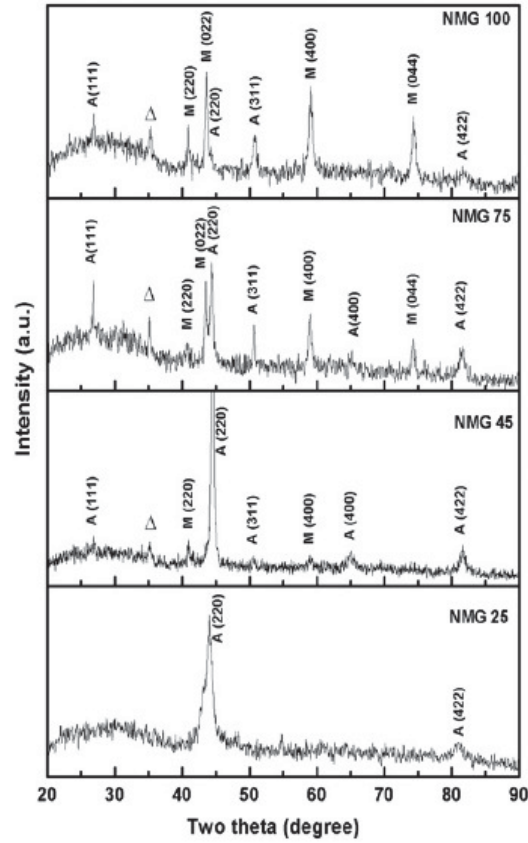


Figura 6 – Medidas de DRX para filmes de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  crescidos em diferentes potências no equipamento *DC Magnetron Sputtering*, indicados por NMG 25, 45, 75 e 100W. Os filmes também passaram por um pós recozimento à  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora.

é a determinação da tensão residual, empregando o modelo proposto por Birkholz [46], no qual mede-se a variação do espaçamento interplanar  $d$  em diferentes posições  $\psi$ . A partir dessa medida, é possível estimar o tipo e o valor da tensão residual, relacionando com o

coeficiente de Poisson e o módulo elástico da liga. Além disso, a investigação da estrutura cristalina através da Teoria do Funcional da Densidade e das propriedades eletrônicas através da análise de Densidade de Estados é extensa e tem sido alvo de diversos estudos recentes. Uma revisão pode ser encontrada nos trabalhos de Barman [47], Zayak [48], Graf [49] e Felser [34].

Este trabalho divide-se em 5 capítulos. Neste primeiro desenvolveu-se uma introdução do tema e uma motivação ao estudo da liga de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  junto com a justificativa das análises nela realizadas. No capítulo seguinte é feita a discussão dos principais conceitos necessários para o entendimento do trabalho, acerca dos Compostos Heusler e dos métodos para determinação da ordem química e da tensão residual. No terceiro capítulo são mostrados equipamentos e técnicas usadas para produção e caracterização dos filmes, assim como a metodologia utilizada nestas etapas. Os resultados são exibidos no quarto capítulo e no último capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho.



## 2 Considerações Teóricas

### 2.1 Compostos Heusler

O estudo desta classe de compostos remonta ao ano de 1903, quando Fritz Heusler descobriu que a liga de  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  possuía um comportamento ferromagnético, ainda que nenhum dos seus elementos tivesse propriedades magnéticas [50]. Desde então, estes materiais têm sido alvo de diversos estudos e atualmente já se relatam diversos outros comportamentos destes compostos intermetálicos, como magnetismo itinerante e localizado, antiferromagnetismo, helimagnetismo, condução eletrônica 100% polarizada em spin (half-metallicity), dentre outras. Existem relatos de mais de 1000 diferentes compostos já estudados desta importante classe de materiais, que são chamados de Compostos Heusler [34].

#### 2.1.1 Estrutura Cristalina

Uma liga Heusler, esquematizada na Fig. 7, é formada por quatro estruturas cúbicas de face centrada interpenetradas e subdivide-se em três diferentes famílias. Uma é conhecida como Half Heusler, que possui estequiometria 1:1:1, onde um dos sítios atômicos fica desocupado e os outros três sítios são ocupados por três diferentes átomos. A Quarternary Heusler, de proporção 1:1:1:1, tem cada um dos seus quatro sítios ocupados por quatro átomos diferentes. Já a *Full Heusler* (Direta) e a *Inverse Heusler* (Inversa), com estequiometria 2:1:1, tem dois dos sítios ocupados pelo mesmo elemento e os outros sítios preenchidos por dois outros átomos [49].

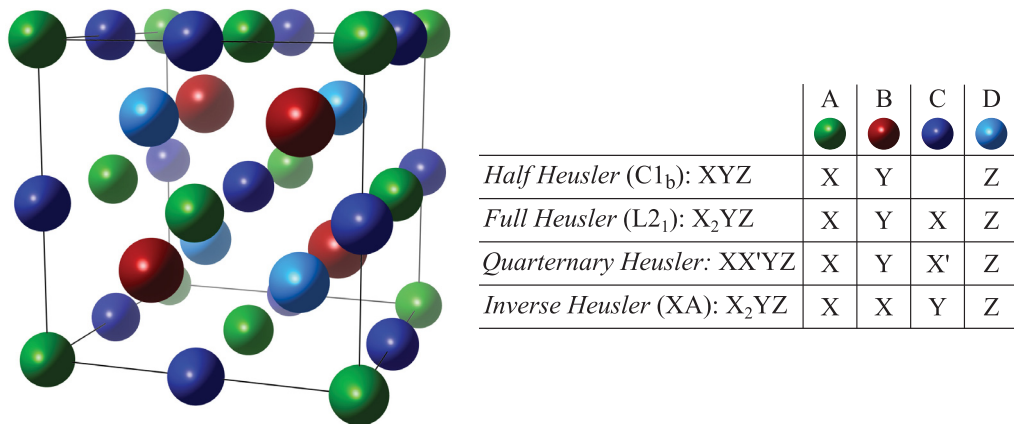


Figura 7 – Estrutura cristalina de um composto Heusler: os átomos A, B, C e D ocupam as posições de Wyckoff 4a (0,0,0), 8c ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) e 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), respectivamente .

As famílias *Half* e *Quaternary* Heusler não são discutidas neste trabalho, sendo o foco somente as estruturas Direta ( $L2_1$ ) e Inversa (XA), cujo os fatores de estrutura  $F_{hkl}$  para as reflexões dos principais planos estão descritos na Eq. 2.1.

$$\begin{aligned} F_{para\ hkl\ \text{ímpares}} &= 4|\sqrt{(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2}|, \\ F_{para\ h+k+l=4n+2} &= 4|f_A + f_C - f_B - f_D|, \\ F_{para\ h+k+l=4n} &= 4|f_A + f_C + f_B + f_D|. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Sendo  $f_A$ ,  $f_B$ ,  $f_C$  e  $f_D$  os valores dos fatores de espalhamento atômico dos átomos das posições A, B, C e D, respectivamente. A Tabela 2 mostra a todas as possibilidades de ocupação dos sítios A, B, C e D por uma liga de estequiometria  $X_2YZ$ . Realizando o cálculo dos fatores de estrutura atômico e simulando o padrão de DRX para todas as possibilidades, classificou-se cada uma como  $L2_1$  (Fig. 8) ou XA (Fig. 9).

Tabela 2 – Identificação das simetrias  $L2_1$  e XA nas possíveis distribuições dos átomos de uma liga com proporção 2:1:1 nos sítios A, B, C e D de uma estrutura Heusler

	XA								$L2_1$			
A	Y	Y	X	Z	X	Z	X	X	Y	Z	X	X
B	Z	X	X	Y	X	X	Y	Z	X	X	Y	Z
C	X	X	Y	X	Z	X	Z	Y	Z	Y	X	X
D	X	Z	Z	X	Y	Y	X	X	X	X	Z	Y

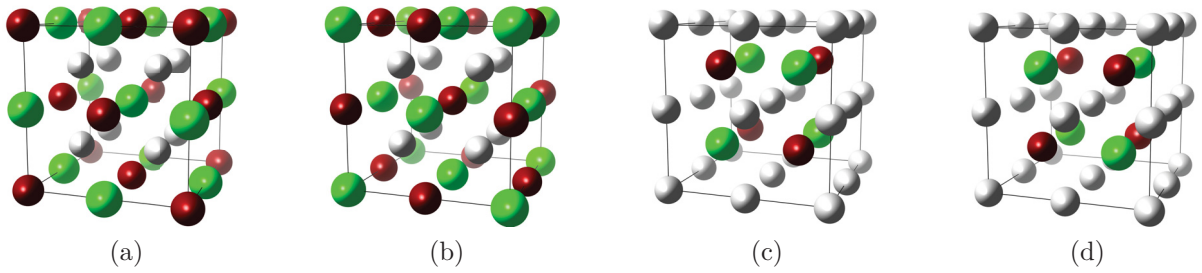


Figura 8 – Estruturas cristalinas da Tab. 2 com simetria  $L2_1$ .

O padrão de DRX permite classificá-las baseando-se nas intensidades das principais reflexões de Bragg, como mostra a Fig. 10. A reflexão de Bragg dos planos (111) é mais intensa na simetria  $L2_1$  do que na XA, enquanto a reflexão de Bragg dos planos (200) é mais intensa na XA.

Importante dizer que essas trocas de posições entre os sítios atômicos não caracterizam uma desordem química, visto que cada sítio é ocupado sempre pelo mesmo átomo, ou seja, não existe mistura de átomos diferentes num mesmo sítio. E também pelo fato que os picos de difração dos planos (111) e (200) de uma estrutura com qualquer grau de desordem sempre serão menores que a de uma ordenada, fato que descarta-se com base na Fig. 10.

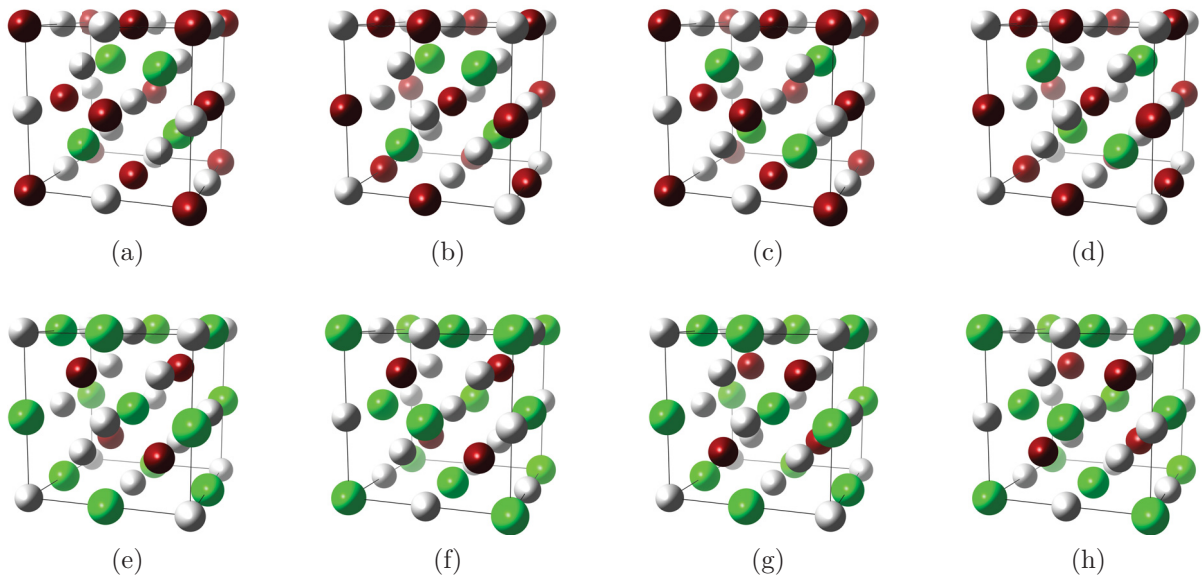


Figura 9 – Estruturas cristalinas da Tab. 2 com simetria XA.

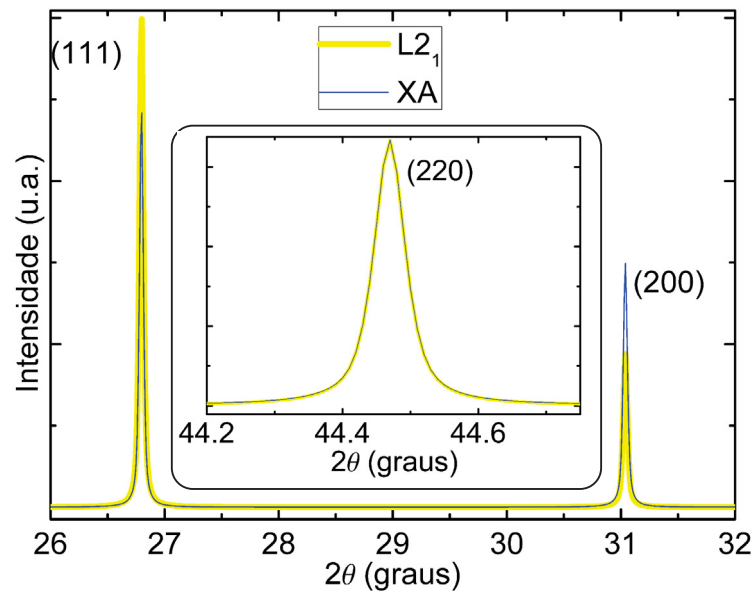


Figura 10 – Padrão de DRX simulado no programa Vesta para as estruturas  $L2_1$  e XA mostrando a diferença de intensidade dos picos de difração dos planos (111) e (200). O inserto mostra em detalhe que a intensidade do pico de difração dos planos (220) é a mesma para as duas simetrias consideradas.

### 2.1.2 Formação da liga

Ligas metálicas que constituem uma solução sólida em altas temperaturas, podem sofrer um rearranjo atômico durante: um processo de resfriamento ou por um recozimento em baixas temperaturas. Neste movimento de rearranjo, diferentes átomos da liga tendem a ocupar sítios atômicos específicos, propiciando a formação de uma rede cristalina. Para isto acontecer, os átomos de uma liga binária devem satisfazer as conhecidas Regras de Hume-Rothery [51]:

1. raios atômicos semelhantes;
2. estruturas cristalinas similares;
3. valências e eletronegatividades parecidas.

Essas três condições favorecem a solubilidade mútua e propiciam a ocupação dos sítios atômicos equivalentes de modo a minimizar a energia total global.

A extensão das regras de Hume-Rothery para ligas Heusler é discutida nas Ref. [31] [52]. Essas condições favoráveis são promissoras para a manutenção das propriedades magnetoelásticas dessas ligas na escala nanométrica, viabilizando sua utilização em nanodispositivos.

## 2.2 Determinação da Ordem Química em ligas $X_2YZ$

Quando se estuda a ordem química de uma liga, o interesse é identificar a regularidade das ocupações dos sítios das subredes cristalinas pelos átomos das estruturas cristalinas  $L2_1$  e  $XA$  ideais. Para facilitar esta análise, pode-se dividir a estrutura cristalina  $L2_1$  da Fig. 8a em oito estruturas cúbicas de corpo centrado, onde o átomo X é o central de cada uma. A Figura 11 mostra os principais tipos de desordem encontrados na literatura, baseando-se em cada uma dessas estruturas, seus detalhes são discutidos a seguir.

A desordem  $DO_3$  diz respeito a troca de posições entre os átomos X e Y ou X e Z (desordens do tipo antisítios X-Y e Y-X ou X-Z e Z-X) e o espaço de grupo é mantido como  $Fm3m$ . A estrutura  $B2$  é obtida com o desordenamento dos átomos Y e Z e o espaço é reduzido para  $Pm3m$ . E a simetria  $A2$  refere-se a completa desordem, reduzindo a simetria para  $Im3m$  [34]. É importante ressaltar que em todos estes casos, a estequiometria  $X_2YZ$  deve ser preservada.

Uma forma de avaliar e identificar estes diferentes tipos de desordem, é através do padrão de DRX. A base deste procedimento é comparar a variação da intensidade das reflexões dos planos de difração em relação a um padrão teórico ou 100% ordenado. Via de regra, as intensidades dos picos de difração diminuem em função do grau de desordem, se anulando na completa desordem, com exceção das linhas cuja a soma dos índices de Miller  $hkl$  é igual a  $4n$ , que não são afetadas pela desordem química. Pode-se reescrever os fatores de estrutura da Eq. 2.1 para uma liga  $X_2YZ$ , na simetria  $L2_1$  como:

$$\begin{aligned}
 F_{para\ hkl\ impares} &= 4|f_Y - f_Z|, \\
 F_{para\ h+k+l=4n+2} &= 4|2f_X - f_Y - f_Z|, \\
 F_{para\ h+k+l=4n} &= 4|2f_X + f_Y + f_Z|.
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

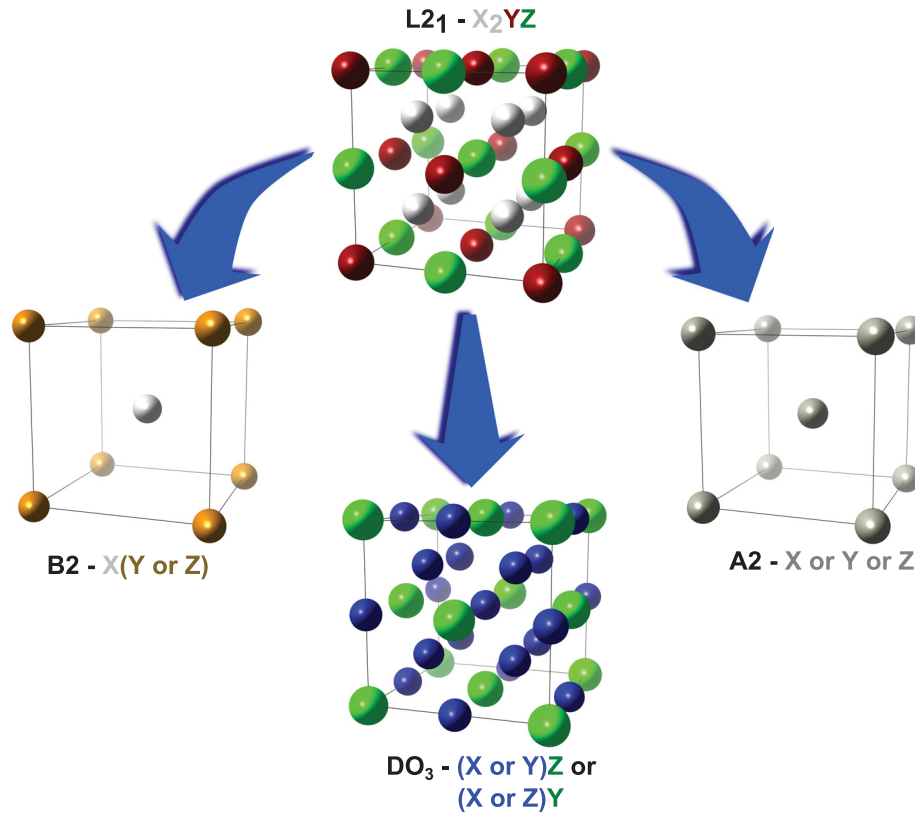


Figura 11 – Principais tipos de subestruturas presentes numa estrutura com simetria  $L2_1$ .

Convém destacar que difratogramas de raios X de filmes finos inserem fatores experimentais que interferem nas razões relativas das intensidades dos picos de difração. Os dois principais são a presença de tensões residuais e a manifestação de texturas cristalinas, onde planos cristalinos densos tendem a se empilhar preferencialmente paralelos a superfície dos substratos. No entanto, mesmo em difratogramas de amostras de filmes finos, bastante distintos de difratogramas de pó, pode-se aplicar uma análise comparativa relativa dentro de séries específicas de amostras. Aliás, tais análises comparativas são a ferramenta mais acessível, mais conveniente e não destrutiva para o controle de qualidade de ordenamento cristalino estrutural e químico em nanoestruturas com geometria de filmes finos.

O restante desta seção é dedicado a apresentar as principais construções teóricas/experimentais conhecidas na literatura, explicando o potencial de cada um em medir e classificar o grau de ordenamento químico, finalizando com a realização de um exemplo.

### 2.2.1 Primeiros modelos

No trabalho pioneiro deste tipo de análise em compostos Heusler massivos (*bulk*) [45], Webster define um parâmetro de ordem  $S$  como

$$S = \frac{r - s}{t - s}, \quad (2.3)$$

onde  $r$  é o número efetivo de átomos A no sítio A,  $s$  é o número de átomos A no sítio A quando ocupados aleatoriamente e  $t$  o número de átomos A no sítio A quando a estrutura está totalmente ordenada. De maneira geral, esta equação é válida quando a desordem ocorre aleatoriamente e as intensidades dos picos de difração são normalizadas arbitrariamente e admitidas unicamente como função de  $S^2$ . Porém é muito difícil descrever o grau de ordem de uma estrutura usando apenas um parâmetro, uma vez que diversos fatores propiciam a existência de átomos com desordem preferencial. A estratégia adotada foi restringir as possibilidades de desordem para as que estão descritas na Tab. 3, em que o parâmetro de ordem  $\alpha$  é definido como a quantidade de átomos Y ou Z fora de seu sítio.

Tabela 3 – Sete possíveis distribuições dos átomos de uma estrutura  $X_2YZ$  nos sítios atômicos em função do parâmetro de ordem  $\alpha$ .

Desordenamento	Sítio A	Sítio B	Sítio C	Sítio D
1. Ordenado	X	Y	X	Z
2. X-Y	$(1-\alpha)X + \alpha Y$	$(1-\alpha)Y + \alpha X$	X	Z
3. X-Y-X	$(1 - \frac{\alpha}{2})X + \frac{\alpha}{2}Y$	$(1-\alpha)Y + \alpha X$	$(1 - \frac{\alpha}{2})X + \frac{\alpha}{2}Y$	Z
4. X-Z	$(1-\alpha)X + \alpha Z$	Y	X	$(1-\alpha)Z + \alpha X$
5. X-Z-X	$(1 - \frac{\alpha}{2})X + \frac{\alpha}{2}Z$	Y	$(1 - \frac{\alpha}{2})X + \frac{\alpha}{2}Z$	$(1-\alpha)Z + \alpha X$
6. Y-Z	X	$(1-\alpha)Y + \alpha Z$	X	$(1-\alpha)Z + \alpha Y$
7. X-Y-X-Z	$(1 - \frac{2}{3}\alpha)X + \frac{\alpha}{3}(Y+Z)$	$(1-\alpha)Y + \frac{\alpha}{3}(2X+Z)$	$(1 - \frac{2}{3}\alpha)X + \frac{\alpha}{3}(Y+Z)$	$(1-\alpha)Y + \frac{\alpha}{3}(2X+Z)$

O caso 1 da Tab. 3 representa uma estrutura  $L2_1$  totalmente ordenada. Nos casos 2 e 4 o parâmetro  $\alpha$  permite o desordenamento entre X-Y e X-Z, respectivamente. Nota-se que quando  $\alpha = 0$ , temos a estrutura  $L2_1$  ordenada e quando  $\alpha = 1$  temos outra estrutura ordenada, mas agora a XA. Nos casos 3 e 5, a desordem pode ocorrer entre qualquer átomo X com os átomos Y ou entre qualquer átomo X com os átomos Z, respectivamente. O máximo grau de desordem ocorre em  $\alpha = 0,75$ . O caso 6 representa a desordem entre os átomos Y e Z e o máximo grau de desordem ocorre em  $\alpha = 0,5$ . Por fim o caso 7 mostra a completa desordem em  $\alpha = 0,75$ . Plotando  $|F|^2$  em função de  $\alpha$  é possível, com certa limitação, identificar o tipo de desordem por comparação direta com as medidas.

Um aperfeiçoamento da técnica aconteceu quando Webster [53], Hall e Johnston [54] e Ziebeck e Webster [55] notaram que as intensidades das reflexões cujos índices de Miller dos planos fossem ímpares ( $hkl = \text{ímpares}$ ) ou pares ( $h+k+l=4n+2$ ) eram afetadas de formas diferentes pela desordem química. Isso ocorre quando existe um desordenamento preferencial entre os átomos e apenas um parâmetro de ordem não é mais suficiente para descrever o estado de desordem química da estrutura. Neste caso é considerado apenas uma possível desordem preferencial, que é a ocupação dos sites Z por átomos Y, determinada pelo parâmetro  $\alpha$ , que é definido como a fração de átomos Y ocupando os sítios Z. Se existe desordem entre X-Y ou X-Z isso acontece de forma aleatória. Então o

estado de ordenamento químico do sistema é descrito por dois parâmetros,  $S$  e  $\alpha$ , que são obtidos a partir das intensidades das reflexões do padrão de DRX. A desordem preferencial Y-Z não afeta as linhas pares, que são reduzidas em intensidade por um fator  $S_{B2}^w = S^2$ . Os picos de difração com todos os índices de Miller ímpares são reduzidos em intensidade por um fator  $S_{L2_1}^w = (1 - 2\alpha)S^2$ , em que o máximo grau de desordem ocorre em  $\alpha = 0,5$ . O grau de ordem  $L2_1$  é definido como a fração de átomos Y ocupando a posição Z quando ocorre a igual desordem entre XY e XZ.

Este modelo foi um grande salto no entendimento do comportamento das intensidades das diferentes linhas no padrão de difração de raios X e nêutrons com diferentes tipos de desordem e tem sido muito usado para determinar o ordenamento químico neste tipo de liga. Entretanto, ele só tem acurácia considerando o máximo ordenamento  $S_{B2}$ , ou seja, quando  $S \neq 1$ , perde-se a eficácia em determinar a ocupação Y-Z, especialmente em  $S = 0$ , que é quando temos a máxima desordem X-YZ, por consequência  $S_{L2_1}^w = 0$ , o que implica que os picos de difração com todos os índices de Miller ímpares devem ser nulos também, o que não é verdade.

## 2.2.2 Aprimoramento do modelo

Recentemente, Sugahara [56] estende esta construção teórica, possibilitando determinar o grau de ordem  $L2_1$  com a correção do grau de ordem  $B2$ . Em outras palavras, torna-se possível identificar a ocupação de cada uma das posições da estrutura. Para isso, são criados fatores de espalhamento atômico médios para cada um dos átomos da liga:

$$\begin{aligned} 2f_X &= 2xf_X + (1-x)f_Y + (1-x)f_Z, \\ f_Y &= (1-x)f_X + yf_Y + (x-y)f_Z, \\ f_Z &= (1-x)f_X + (x-y)f_Y + yf_Z, \end{aligned} \tag{2.4}$$

onde  $f$  é o fator de espalhamento em cada posição da liga e  $x$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ) e  $y$  ( $x/2 \leq y \leq x$ ) são os parâmetros de ordem. Deve-se notar que numa estrutura ordenada,  $x = y = 1$ , o fator de espalhamento atômico em cada posição depende apenas do átomo correspondente à posição ( $2f_X = 2f_X$ ,  $f_Y = f_Y$  e  $f_Z = f_Z$ ), como esperado. Já no caso de desordem, o fator de espalhamento de cada posição sofre a influência de átomos de posições diferentes. Como exemplo, no caso de máxima desordem,  $x = 0.5$  e  $y = 0.25$ , temos  $2f_X = f_X + 0.5f_Y + 0.5f_Z$ ,  $f_Y = 0.5f_X + 0.25f_Y + 0.25f_Z$  e  $f_Z = 0.5f_X + 0.25f_Y + 0.25f_Z$ . Estes parâmetros de ordem podem ser melhor entendidos observando a Tab. 4, que relaciona a quantidade de ocupação de cada posição por cada átomo da estrutura.

Afim de obter-se  $x$  e  $y$  a partir de um resultado de DRX, substitui-se as Eq. 2.4 nos fatores de estrutura cristalina das Eq. 2.2 da seguinte forma:



Tabela 4 – DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE ORDEM  $x$  E  $y$ 

	posição $X$	posição $Y$	posição $Z$
Nºde átomos $X$	$2x$	$1-x$	$1-x$
Nºde átomos $Y$	$1-x$	$y$	$x-y$
Nºde átomos $Z$	$1-x$	$x-y$	$y$

$$F_{111} = 4|(1-x)f_X + yf_Y + (x-y)f_Z - ((1-x)f_X + (x-y)f_Y + yf_Z)|, \quad (2.5a)$$

$$F_{200} = 4|2xf_X + (1-x)f_Y + (1-x)f_Z - ((1-x)f_X + yf_Y + (x-y)f_Z) - ((1-x)f_X + (x-y)f_Y + yf_Z)|, \quad (2.5b)$$

$$F_{220} = 4|2xf_X + (1-x)f_Y + (1-x)f_Z + (1-x)f_X + yf_Y + (x-y)f_Z + (1-x)f_X + (x-y)f_Y + yf_Z|. \quad (2.5c)$$

As equações acima representam os fatores de estrutura médio da liga, que possibilitam determinar a ocupação média de cada sítio atômico. Uma vez que o fator de estrutura é proporcional a intensidade das reflexões de um padrão de raios X ( $I \propto F^2$ ), obtêm-se:

$$I_{111} = (2y-x)^2 I_{111}^{ord}, \quad (2.6a)$$

$$I_{200} = (2x-1)^2 I_{200}^{ord}, \quad (2.6b)$$

$$I_{220} = I_{220}^{ord}. \quad (2.6c)$$

Onde  $I_{hkl}$  é a intensidade medida das reflexões de raios X dos planos das estruturas de interesse e  $I_{hkl}^{ord}$  é a intensidade das reflexões dos planos de uma estrutura 100% ordenada quimicamente. Novamente podemos verificar a invariança da reflexão dos planos (220) em relação a desordem química. Isto permite usá-la como fator de normalização para obter:

$$\frac{I_{111}}{I_{220}} = (2y-x)^2 \frac{I_{111}^{ord}}{I_{220}^{ord}}, \quad (2.7a)$$

$$\frac{I_{200}}{I_{220}} = (2x-1)^2 \frac{I_{200}^{ord}}{I_{220}^{ord}}. \quad (2.7b)$$

As Eq. 2.7 permitem relacionar as intensidades das reflexões de raios X de uma estrutura perfeitamente ordenada com a de uma estrutura com uma ordem química qualquer, onde o grau de ordem será obtido pelos parâmetros  $x$  e  $y$  e a identificação das ocupações pela Tab. 4. Escrevendo em termos das desordens  $B_2$  e  $L_{21}$ , Sugahara define o grau de ordem  $B_2$  da mesma maneira que Webster define na Eq 2.3:

$$S_{B2} = \frac{n_{X \text{ on } X} - n_{X \text{ on } X}^{random}}{n_{X \text{ on } X}^{full-order} - n_{X \text{ on } X}^{random}} = 2x - 1, \quad (2.8)$$



onde  $n_{X \text{ on } X}$  é o parâmetro de desordem definido como  $8x$ ,  $n_{X \text{ on } X}^{\text{random}} = 4$  é o número de átomos X na posição X para o caso de maior desordem e  $n_{X \text{ on } X}^{\text{full-order}} = 8$  é o número de átomos X na posição X para a estrutura perfeitamente ordenada. Já o grau de desordem  $L2_1$  é definido como:

$$S_{L2_1} = \frac{n_{Y \text{ on } Y} - n_{Y \text{ on } yX}^{\text{random}}}{n_{Y \text{ on } Y}^{\text{full-order}} - n_{Y \text{ on } yX}^{\text{random}}} = \frac{2y - x}{2 - x}, \quad (2.9)$$

onde  $n_{Y \text{ on } Y}$  é o número de átomos Y na posição Y definido como  $4y$ ,  $n_{Y \text{ on } yX}^{\text{random}} = 2x$  é o número de átomos Y na posição Y para a estrutura totalmente desordenada e  $n_{Y \text{ on } Y}^{\text{full-order}} = 4$  é o número de átomos Y na posição Y para o caso de maior ordem. Desta forma, as Eq. 2.7 tornam-se:

$$\frac{I_{111}}{I_{220}} = \left[ S_{L2_1} \left( \frac{3 - S_{B2}}{2} \right) \right]^2 \frac{I_{111}^{\text{ord}}}{I_{220}^{\text{ord}}}, \quad (2.10a)$$

$$\frac{I_{200}}{I_{220}} = S_{B2}^2 \frac{I_{200}^{\text{ord}}}{I_{220}^{\text{ord}}}. \quad (2.10b)$$

É importante notar que a máxima desordem X-YZ ( $S_{B2} = 0$ ) não mais anula as reflexões dos planos com todos os índices de Miller ímpares, como acontece no modelo proposto por Webster [53].

Um ponto importante de ser destacado é discutido a seguir. A Figura 12a mostra uma célula unitária com completa desordem segundo o modelo proposto por Sugahara, onde espera-se que ambos os  $F_{hkl}$  ímpares e pares se anulem. Entretanto, isto não é observado no DRX teórico da Fig. 12b. Isto ocorre pois, uma vez que temos quatro

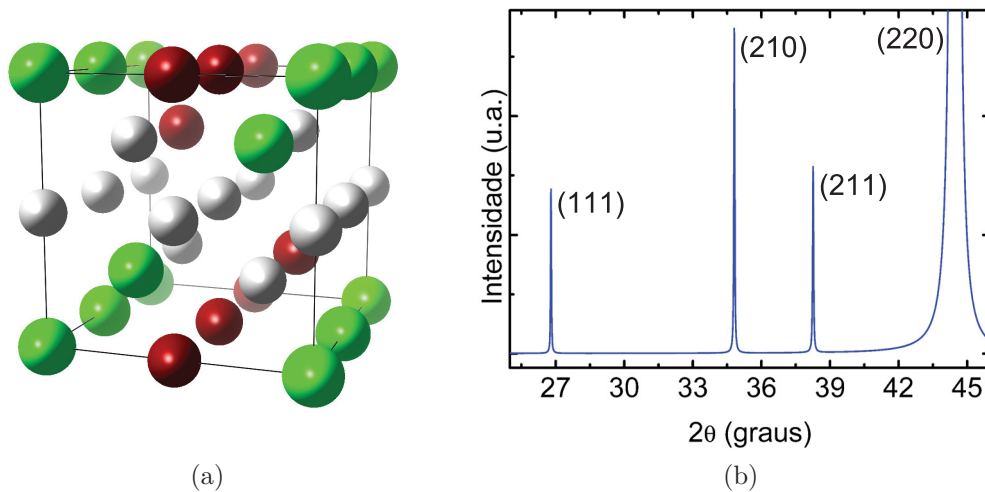


Figura 12 – (a) Estrutura com completa desordem química, referente a  $x = 0.5$  e  $y = 0.25$  na Tab. 4, porém os átomos de Ni do sítio D não foram afetados. (b) DRX teórico na região de interesse, que engloba as reflexões dos planos permitidos e proibidos para uma estrutura ordenada, realizado no *software* Vesta.

estruturas interpenetradas, é necessário analisar individualmente a desordem de cada

uma. Portanto, uma modelagem possível poderia ser substituir os fatores de espalhamento atômicos médios das Eq. 2.4 por:

$$\begin{aligned} f_A &= x f_X + \frac{1}{2}(1-x)f_Y + \frac{1}{2}(1-x)f_Z, \\ f_B &= (1-x)f_X + y f_Y + (x-y)f_Z, \\ f_C &= x f_X + \frac{1}{2}(1-x)f_Y + \frac{1}{2}(1-x)f_Z, \\ f_D &= (1-x)f_X + (x-y)f_Y + y f_Z, \end{aligned} \quad (2.11)$$

e assim a Tab. 4 é reescrita na Tab. 5.

Tabela 5 – PROPOSTA DE REDEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE ORDEM  $x$  E  $y$

	posição A	posição B	posição C	posição D
Nºde átomos X	$x$	$1-x$	$x$	$1-x$
Nºde átomos Y	$\frac{1}{2}(1-x)$	$y$	$\frac{1}{2}(1-x)$	$x-y$
Nºde átomos Z	$\frac{1}{2}(1-x)$	$x-y$	$\frac{1}{2}(1-x)$	$y$

Na prática,  $x$  e  $y$  continuam sendo obtidos da mesma maneira que nas Eq. 2.7, mas agora com o desmembramento das posições X nas duas subredes correspondentes, A e C. De fato, quando mede-se o DRX da estrutura mostrada na Fig. 12a, os valores de  $x$  e  $y$  obtidos não retratam o grau de ordem química, tanto na Tab. 4 quanto na Tab. 5. A diferença é que o desordenamento químico mostrado na Fig. 12a não é contemplado nesta nova definição dos fatores de espalhamento atômicos. Já a definição das Eq. 2.4 não exclui essa possibilidade.

### 2.2.3 Aplicação do modelo proposto por Sugahara

Afim de apresentar uma aplicação do modelo acima, um exemplo é feito. Utilizam-se resultados simulados de difratogramas de raios X de uma estrutura ordenada (Fig. 13a) como referência de comparação para dois níveis de desordem química (Fig. 13b).

Teoricamente, a função do modelo é determinar o grau de ordenamento químico de uma estrutura cristalina em relação a outra completamente ordenada. Na prática, é ainda possível obter o grau relativo de ordenamento químico entre duas estruturas cristalina, sem necessariamente uma dessas ser completamente ordenada quimicamente. Isto é feito comparando as intensidades relativas de duas reflexões de ordem, que neste exemplo são as reflexões 111 e 200, entre um caso totalmente (ou mais) ordenado com um caso de estrutura desordenada (geralmente essa é a estrutura que se quer determinar o grau de ordenamento químico). Extraíndo os dados da Fig. 13b, têm-se para a estrutura parcialmente desordenada:  $I_{111} = 1,2215$ ,  $I_{200} = 0,2172$  e  $I_{220} = 100$ ; e para a estrutura cristalina com completa ordem química:  $I_{111}^{ord} = 1,9544$ ,  $I_{200}^{ord} = 0,8689$  e  $I_{220}^{ord} = 100$ . Esses valores aplicados nas Eq. 2.7 retornam os parâmetros de ordem  $x = y = 0,75$ . Tendo

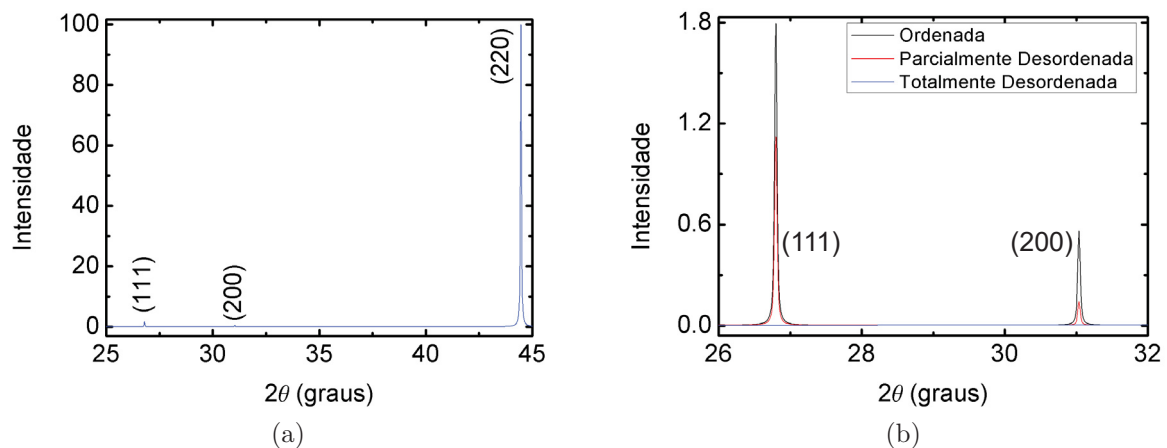


Figura 13 – (a) Padrão simulado de difração de raios X para uma estrutura cristalina de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , na fase austenita com parâmetro de rede igual à  $5,78764 \text{ \AA}$  e utilizando uma radiação com comprimento de onda igual à  $1,5486 \text{ \AA}$ . (b) Região de interesse para determinação da desordem química, onde encontram-se as reflexões de ordem dos planos 111 e 200, para três casos: Ordenado, Parcialmente desordenado e Completamente desordenado quimicamente.

em vista estes valores juntamente com a Tab. 4, conclui-se que 75% dos átomos de Ni da estrutura cristalina com parcial desordem química estão em suas posições originais e que os outros 25% estão igualmente distribuídos nas posições Y e Z. Ou seja, os 25% restantes da posição X estão igualmente ocupados por átomos de Mn e Ga. Os níveis de ordenamento  $B2$  e  $L2_1$  são tipicamente utilizados quando analisa-se o grau de ordenamento relativo entre diversas amostras, visto que apenas um valor desses parâmetros não fornecem uma informação tão rica acerca do ordenamento químico se comparado com as informações obtidas pela Tab. 4. Ainda baseando-se na Fig. 13b, temos que  $I_{111} = I_{200} = 0$  para o caso de Total Desordem. Isso retorna  $x = 0,50$  e  $y = 0,25$ , o que implica que 50% das posições X, Y e Z estão ocupadas por átomos de Ni e os outros 50% de cada uma estão preenchidos igualmente por átomos de Mn e Ga.

Na Figura 13a observa-se que as reflexões de ordem dos planos 111 e 200 tem uma intensidade, relativa a reflexão do plano 220, muito pequena. Como discutido na Introdução deste trabalho, isso é esperado uma vez que os valores dos fatores de espalhamento atômico do Mn e do Ga são próximos, o que torna o fator de estrutura, consequentemente a intensidade, do plano de reflexão 111 próximo de zero. E, também temos que a soma dos fatores de espalhamento atômico dos átomos de Mn e Ga é um valor próximo a duas vezes ao do Ni, implicando que a intensidade da reflexão dos planos 200 também é pequena. O fato da intensidade destas reflexões serem relativamente pequenas, implica que são de difícil detecção experimental. Este foi o ponto que impediu, neste trabalho de mestrado, a utilização dos modelos existentes na literatura e nos motivou a desenvolver uma nova forma de determinar a ordem química nesta estrutura, como é apresentada na Seção 4.2.

## 2.3 Tensão Residual em filmes finos

Tensão mecânica em filmes finos pode ser ocasionada por diferentes coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato, diferentes espaçamentos de rede entre os dois, incorporação de impurezas, formação e migração de defeitos pontuais, linhas e planos de discordâncias, dentre outros. Neste trabalho utiliza-se o modelo descrito por Birkholz e Genzel [46], que utilizam espalhamento por difração de raios X em geometrias específicas, afim de medir a variação do espaçamento interatômico causado pela tensão residual.

Uma vez que precisamos relacionar a ação de uma força com uma deformação, a Lei de Hooke na forma tensorial

$$\epsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{ij} - \delta_{ij} \frac{\nu}{E} \sum_k \sigma_{kk}, \quad (2.12)$$

é o ponto de partida deste modelo, em que  $\epsilon_{ij}$  é o tensor deformação,  $\nu$  é coeficiente de Poisson,  $E$  é o módulo elástico,  $\sigma_{ij}$  o tensor de tensão e  $\delta_{ij}$  é definido como sendo igual a 1 se  $i = j$  e igual a 0 se  $i \neq j$ . Faz-se necessário usá-la na forma tensorial, visto que a deformação numa direção não necessariamente é causada por uma força na mesma direção e ainda, por menor que seja, uma parcela de material pode esticar, comprimir e romper ao mesmo tempo e em direções diferentes.

Campos de tensão podem ser determinados posicionando a amostra em diferentes ângulos  $\phi$  e  $\psi$  e monitorando o vetor de espalhamento em cada uma destas posições. Este procedimento permite medir os diferentes espaçamentos interatômicos através de uma varredura em  $2\theta$ , em cada um destes ângulos  $\phi$  e  $\psi$  pré definidos, cuja esquematização é mostrada na Fig. 14. Estes diferentes espaçamentos interatômicos nos permitem

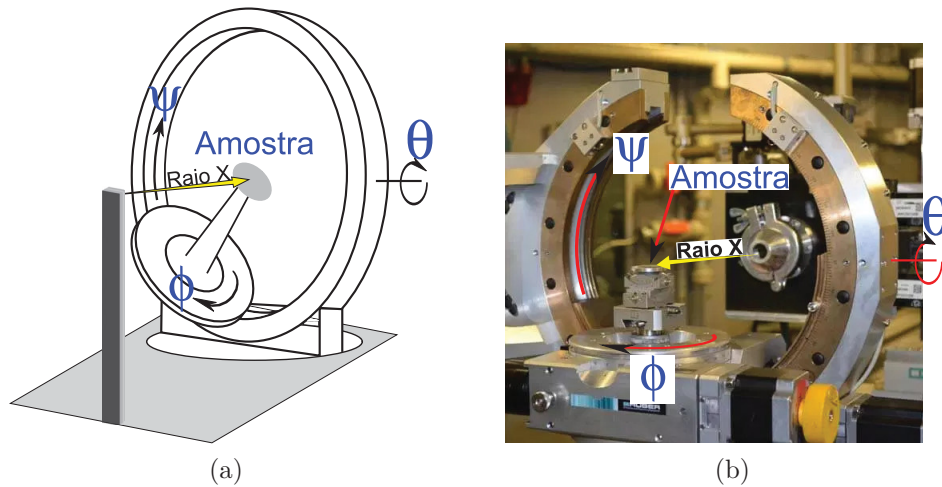


Figura 14 – Definição dos ângulos  $\phi$ ,  $\psi$  e  $\theta$  utilizados na análise da tensão residual. Em (a) um desenho esquemático e em (b) o *cradle* da linha XRD2 do LNLS, com a identificação das varreduras dos três ângulos.

determinar, através da Lei de Hooke, o nível de tensão armazenado no material.

No caso de filmes finos isotrópicos, campos de tensão são muito bem descritos utilizando apenas as componentes do plano  $\sigma_{11}$  e  $\sigma_{22}$ , mostradas na Fig. 15a. Este método é conhecido como modelo biaxial, cujo os tensores deformação e tensão são respectivamente:

$$\epsilon_\psi = \frac{d_\psi - d_0}{d_0} \quad e \quad \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{||} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{||} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.13)$$

no qual  $d_\psi$  é o espaçamento interplanar em função do ângulo  $\psi$  e  $d_0$  é o espaçamento interplanar de referência para o caso sem deformação. O monitoramento em  $\phi$  é desprezado

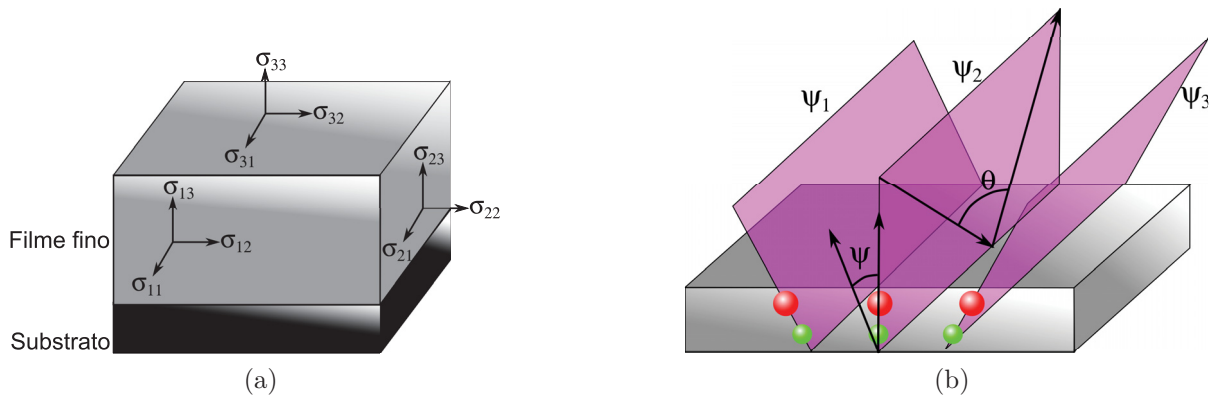


Figura 15 – Definição (a) do tensor tensão  $\sigma_{ij}$  num filme fino e (b) dos ângulos  $\theta$  e  $\psi$  em relação ao filme. É possível verificar em (b) que o espaçamento atômico no plano representado pelos átomos em verde é menor em comparação ao espaçamento atômico no plano dos átomos representados em vermelho. Isto faz com que o valor de  $d$  em diferentes posições  $\psi$  ( $\psi_1$ ,  $\psi_2$  e  $\psi_3$ ) obtido pela varredura em  $\theta$  seja diferente.

visto que, na maior parte das vezes, o crescimento de filmes finos ocorre com simetria axial, sendo a inspeção em  $\psi$  suficiente para essa determinação, como mostrado na Fig. 15b.

Para relacionar os tensores  $\epsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$  com os ângulos  $\phi$  e  $\psi$  utilizados na medida, usa-se a matriz de transformação  $a_{ij}$ ,

$$\epsilon_\psi = \sum_{i,j} a_{3i} a_{3j} \epsilon_{ij}, \quad em \quad que \quad a_{ij} = \begin{bmatrix} \cos(\phi) \cos(\psi) & \sin(\phi) \cos(\psi) & -\sin(\psi) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ \cos(\phi) \sin(\psi) & \sin(\phi) \sin(\psi) & \cos(\psi) \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

que permite obter  $\epsilon_\psi$  no referencial do laboratório.

Com as Eq. 2.12, 2.13 e 2.14 obtêm-se

$$d_\psi = \frac{1 + \nu}{E} d_0 \sigma_{||} \sin^2 \psi - d_0 \left( \frac{2\nu \sigma_{||}}{E} - 1 \right), \quad (2.15)$$

que é a equação base para obtenção da tensão residual de um filme fino a partir de uma medida de DRX, uma vez que relaciona os diferentes espaçamentos interplanares  $d_\psi$

gerados pela tensão residual  $\sigma_{||}$  com as constantes do material em questão ( $\nu$ ,  $E$  e  $d_0$ ) e os valores de  $\psi$  usados na medida. Este procedimento é também conhecido como técnica do  $\sin^2\psi$  e para compreendê-lo fisicamente, usa-se um exemplo calculado teoricamente que é discutido a seguir.

A Figura 16a mostra 9 diferentes varreduras  $\theta$ - $2\theta$  em torno da reflexão dos planos 220, de um filme fino de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Cada varredura em  $\theta$  é realizada em um diferente ângulo  $\psi$ , cujo são escolhidos de modo que os valores de  $\sin^2\psi$  sejam incrementados num passo de 0,1. Nota-se na Fig. 16a que o valor máximo de intensidade em cada uma das varreduras sofre um deslocamento de posição em  $2\theta$ , isto é, cada varredura retorna um valor diferente de espaçamento interplanar  $d_\psi$ , cujo é dado pela Lei de Bragg. Estes diferentes valores de  $d_\psi$ , plotados em função de  $\sin^2\psi$ , apresentam um comportamento linear conforme mostrado na Fig. 16b. Este procedimento é realizado para permitir comparar o coeficiente angular da Eq. 2.15 com o valor da inclinação da curva gerada. Neste caso

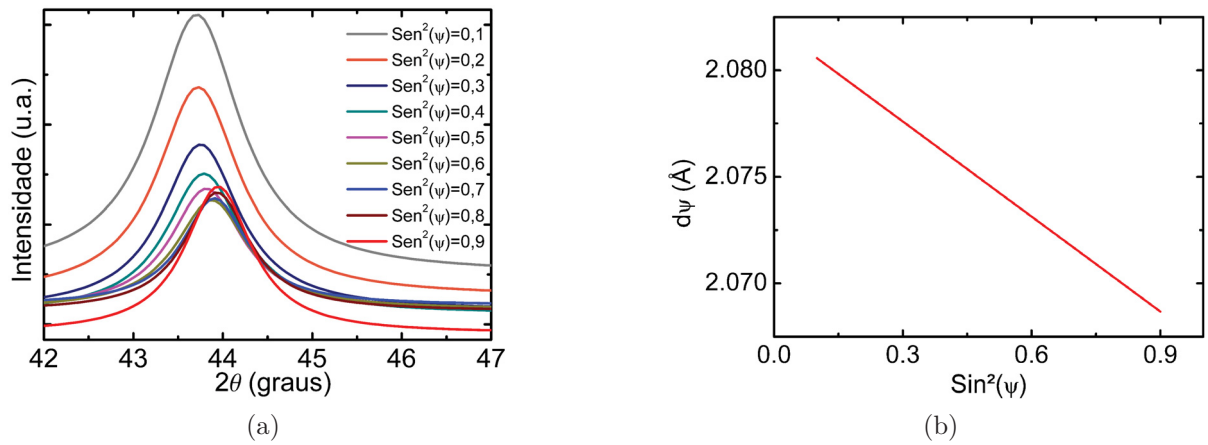


Figura 16 – Simulação de um caso de tensão residual. (a) DRX teórico para nove diferentes ângulos  $\psi$ . (b) Variação de  $d_\psi$  em função de  $\sin^2\psi$ .

temos uma curva com inclinação negativa, que corresponde a um  $\sigma_{||} < 0$  e significa que a estrutura está comprimida. Caso a estrutura estivesse tensionada, a inclinação da curva seria positiva e  $\sigma_{||} > 0$ .

Para facilitar o entendimento destes dois casos, cabe uma analogia com uma simples mola. A esquematização na Fig. 17 mostra a deformação gerada por cada tensão, onde além da incompatibilidade dos parâmetros de rede entre o substrato e o filme, pode ser gerada por diferentes coeficientes de expansão térmica entre os mesmos. No caso de tensão compressiva, tem-se que o valor do parâmetro de rede do filme nas camadas mais próximas ao substrato é maior em comparação ao do filme nas camadas superiores. Ou seja, as primeiras camadas atômicas depositadas ficam restringidas pelo parâmetro de rede do substrato, que neste caso é maior em comparação ao do filme, o que não acontece nas camadas superiores do filme, que não sofrem mais esta restrição e tendem a depositar-se de acordo com seu parâmetro de rede. Em filmes submetidos a tratamento térmico, a

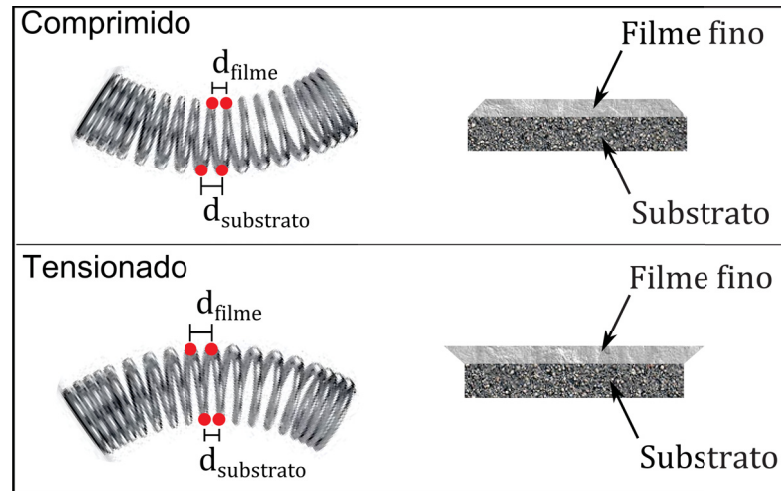


Figura 17 – A equivalência da distribuição de tensão numa mola pode ser feita considerando extremidades opostas de uma mesma espira como os átomos alinhados numa rede cristalina. No lado esquerdo a deformação sofrida pela mola quando submetida a diferentes tensões e a direita uma representação da geometria dos filmes sobre os substratos, em cada um dos casos. Na parte superior do quadro o caso comprimido e na parte inferior o caso tensionado, que geralmente ocorrem devido a uma incompatibilidade dos parâmetros de rede entre o filme e o substrato.

tensão pode ser gerada por uma diferença nos valores do coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o filme. Isto faz com que no processo de resfriamento, as camadas do filme mais próximas ao substrato contraíam menos em relação as camadas superiores do filme, ou vice versa, novamente por sofrerem restrições impostas pelo substrato e gerando então tensões do tipo compressiva ou tensionada.

Esta técnica de análise de tensão residual foi realizada em nossas amostras visando monitorar os efeitos de recozimento e ordenamento químico, buscando eventualmente distinguir suas contribuições específicas. Ressalta-se que este é um modelo aproximado, porém sua eficácia é alta, especialmente em amostras com geometria de filmes finos, que na maioria dos processos de deposição crescem com uma simetria axial e não necessitam proceder uma varredura em  $\phi$  para esta análise.



## 3 Técnicas e Procedimentos

Nesta seção, além da metodologia aplicada para produção e caracterização dos filmes, faz-se uma introdução sobre o princípio de funcionamento de cada equipamento de grande porte experimental utilizado.

Os filmes finos foram crescidos utilizando a técnica de *Sputtering* simultaneamente em substratos comerciais de vidro flexível e de GaAs (111). A caracterização das amostras foi realizada na Linha de Luz XRD2, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no Centro Nacional Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

### 3.1 DC Magnetron Sputtering

#### 3.1.1 Princípio

A ideia geral de um dispositivo de *Sputtering* é criar um plasma com um gás reativo ou não e acelerá-lo em direção ao alvo. Nessa colisão, o material do alvo é arrancado e deposita-se no substrato, formando o filme [57].

Neste trabalho, é utilizado uma câmara *DC Magnetron Sputtering*, esquematizado na Fig. 18, cujo processo básico é a aplicação de uma diferença de potencial (ddp) de 15 keV entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo) com uma pressão de Argônio de 2 mTorr. Esta ddp acelera os elétrons livres e os íons do gás (presentes devido a radiação cósmica de fundo e/ou pelo atrito gerado no bombeamento de gás para produção do vácuo na câmara), os quais colidem com átomos neutros, que tornam-se ionizados e emitem mais elétrons. Estes elétrons emitidos ionizam outros átomos, gerando assim um processo em cadeia, responsável pela produção do plasma [58] [59]. Um campo magnético é mantido acima do alvo, afim de concentrar os elétrons próximos a sua superfície, consequentemente facilitando a produção e manutenção do plasma, assim como sua qualidade, propiciando um processo de deposição mais eficiente.

Neste sentido, o campo elétrico gerado entre o ânodo e o cátodo é responsável por acelerar os elétrons em direção ao substrato, criando íons positivos, que são acelerados em direção ao alvo, onde acontece o desbaste. As partículas neutras arrancadas neste desbaste, que podem ser átomos, aglomerados de átomos ou moléculas, são espalhadas por toda a câmara e algumas encontram o substrato com energias entre 0.1 e 100 eV [60], formando o filme. O uso de argônio ou outro gás nobre na câmara se faz necessário pois, além de ser um gás inerte, propicia uma alta taxa de desbaste devido ao seu elevado número de massa [61].



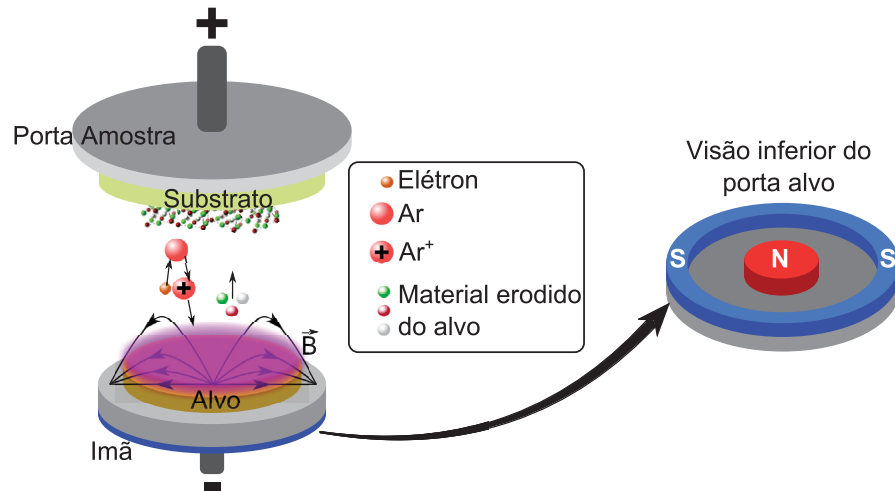


Figura 18 – Diagrama do processo de deposição na câmara de vácuo de um sistema tipo *DC Magnetron Sputtering*.

A inserção de campos magnéticos nesse sistema foi a responsável por tornar a técnica mais conhecida, aumentando a qualidade e a aderência dos filmes em comparação a suas versões anteriores. O que o torna mais vantajoso em alguns aspectos, é possibilitar maiores taxas de deposição, evitar o bombardeamento do alvo por elétrons e a atuação em pressão não tão baixas, atraindo o interesse de indústrias para produção de revestimentos resistentes ao desgaste, baixa fricção, resistentes à corrosão, decorativos e com propriedades óticas ou elétricas específicas [62].

### 3.1.2 Equipamento

O dispositivo da *AJA International* instalado no LNLS é equipado com controlador de taxa de deposição do filme, composto por um monitor de quartzo de alta precisão previamente calibrado por medidas de perfilometria. O equipamento também conta com um controle de temperatura do substrato, que permite realizar tanto o crescimento, como o recozimento, em diferentes temperaturas.

### 3.1.3 Crescimento dos filmes

Os substratos são presos no prato (porta amostras) com auxílio de presilhas, como indicado na Fig. 19a. Já o prato é posicionado na câmara de vácuo de modo que quando fechada através da articulação (Fig. 19b), os substratos ficam na frente do plasma criado acima do alvo, que é localizado na região dos chamados canhões.

Antes disso, os substratos são submetidos ao ultrassom, primeiro imersos em acetona por 5 minutos e em seguida em álcool etílico por mais 5 minutos, para remoção de gordura e resíduos. O wafer comercial de GaAs utilizado possui orientação (111), espessura de 625  $\mu\text{m}$ , resistividade nominal  $\geq 1.10^7 \Omega\cdot\text{cm}$  e foi adquirido da empresa AXT,

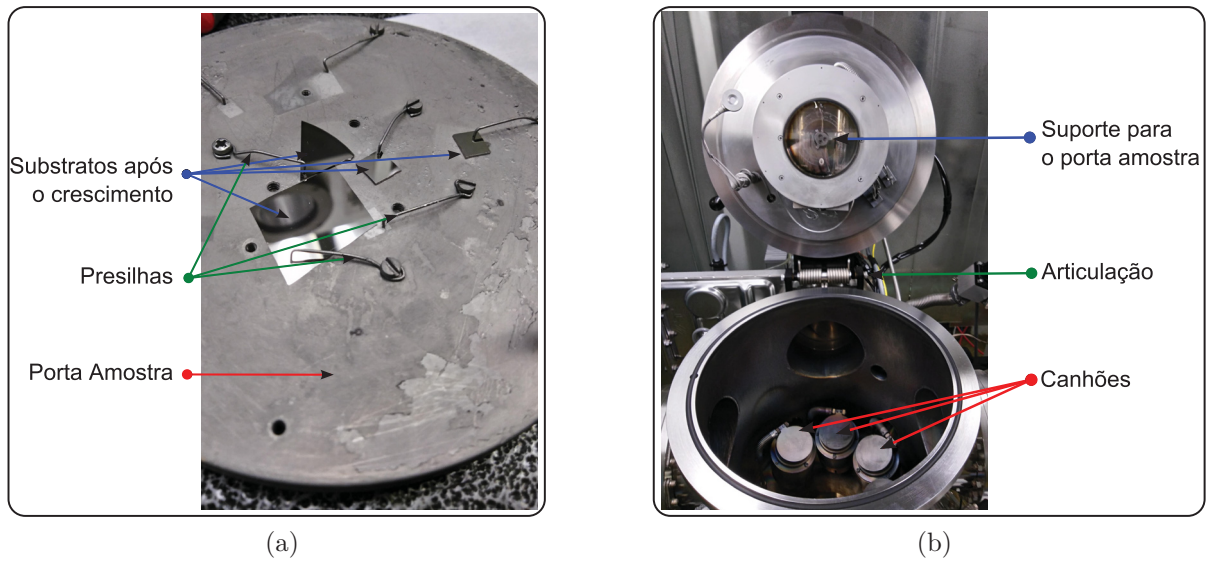


Figura 19 – Visão geral do *Sputtering*. (a) Porta substratos utilizado como suporte de crescimento para as amostras, as quais são fixadas com presilhas identificadas na imagem. (b) Câmara de vácuo aberta. Em um dos canhões, encontra-se o alvo com composição nominal de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  com 2 polegadas de diâmetro.

Inc.

Utilizando uma pressão de base na câmara de  $10^{-7}$  Torr, pressão de Argônio de 2 mTorr a uma potência de 50 W, realizaram-se seis sessões de crescimento simultaneamente sobre vidro flexível e GaAs (111), descritos na Tab. 6.

Tabela 6 – Condições de crescimento impostas nos filmes. Na primeira coluna são nomeadas cada uma das seções. Na segunda coluna as temperaturas dos substratos em cada um dos depósitos e as temperaturas de recozimento são indicadas na terceira coluna.

Nome da amostra	Deposição (°C)	Recozimento (°C)
S1	Ambiente	—
S2	300	—
S3	300	150
S4	300	300
S5	300	450
S6	300	600

Com uma taxa de deposição média de  $0,50 \text{ \AA/s}$ , os substratos foram submetidos a seções de crescimento de 40 minutos, afim de obter-se filmes com espessura de 120 nm.

## 3.2 Linha de Luz XRD2

As Linhas de Luz são estações experimentais da única Fonte de Luz Síncrotron da América Latina, localizada na cidade de Campinas, SP, Brasil. O LNLS possui 17 estações experimentais que permitem um campo de aplicação multidisciplinar em inúmeras áreas da ciência, afim de conhecer os detalhes da matéria, oferecendo um espectro de radiação entre 0,1 e 30 KeV [63].

A Luz Síncrotron é gerada por um feixe de elétrons, acelerados e mantidos orbitando um anel, através de eletroímãs que atuam de forma *sincronizada*, característica que nomeia este tipo de luz. Nesta seção, é exposta as características da Linha de Luz XRD2, esquematizada na Fig. 20, onde foram realizadas as caracterizações e as medidas de tensão residual deste trabalho. Esta estação experimental é dedicada a região dos raios X duros (5 a 15 keV), possuindo um difratômetro de 6+2 círculos, que permite avaliar o espalhamento de radiação por uma amostras em diversas geometrias. Possui uma resolução de energia ( $\Delta E/E$ ) de  $8 \cdot 10^{-4}$ , cujo feixe atinge a amostra numa área de 0.5 mm x 1.5 mm. Todo esse aparato permite experimentos como difração múltipla em mono-cristais;

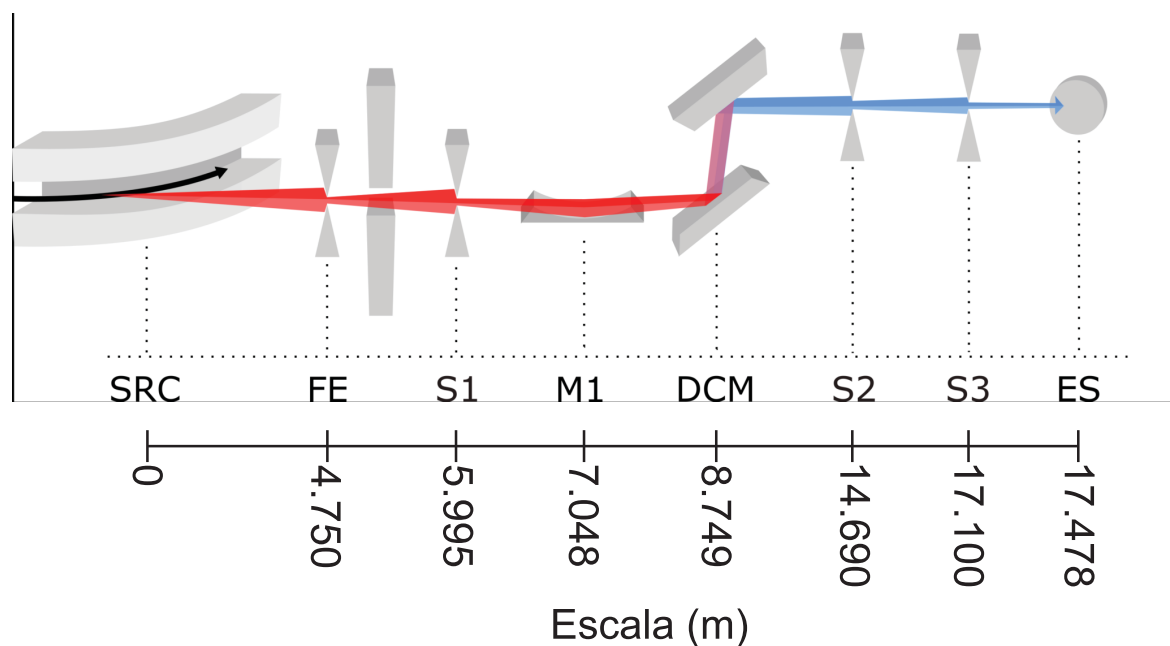


Figura 20 – Representação do trajeto percorrido pela luz síncrotron do anel até a estação experimental. Neste caminho encontram-se, além do eletroímã SRC que direciona o feixe do anel para a linha, todo aparato ótico responsável por filtrar e colimar o feixe na energia de interesse, até a Estação Experimental ES [5].

reflectometria de raios X, mapeamento do espaço recíproco e análise de tensão residual em filmes finos (epitaxiais, policristalinos ou texturados); espalhamento e difração em incidência rasante (GISAXS e GID) em nanopartículas suportadas ou interfaces gás/líquido; e identificação de fases e perfil de profundidade em ligas metálicas.

Nesta estação experimental do LNLS realizaram-se experimentos de difração de raios X em varreduras  $\theta - 2\theta$  e sob incidência rasante, ambas com um passo angular de  $2\theta = 0,02^\circ$  e tempo de integração de 1 s, bem como, experimentos de análise de tensão residual, com passo angular  $2\theta = 0,25^\circ$  e tempo de integração de 1 s. Em ambos os casos utiliza-se uma fenda com abertura de 3 mm x 1 mm que gera um feixe focalizado de 2,5 mm x 1 mm. Detalhes mais específicos das varreduras utilizadas serão apresentados em conjunto com os dados experimentais no próximo capítulo.

## 4 Análises de Difração de Raios X e Tensão Residual

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para os filmes finos descritos na Tab. 6, com respeito a estrutura cristalina, ordem química, tensão residual e morfologia superficial, divididas por seções. A composição dos filmes foi checada usando a técnica de EDS, cujo estequiometria está próxima de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ .

### 4.1 Estrutura cristalina

Os filmes finos são submetidos a análises de DRX de Alta Resolução para uma investigação da sua estrutura cristalina, visando avaliar os efeitos das diferentes condições de crescimento impostas na sua produção. A Figura 21 mostra os resultados obtidos para os substratos de vidro flexível (Fig. 21a) e GaAs (Fig. 21b), onde a identificação das reflexões dos planos cristalográficos é realizada com auxílio do *software* Vesta [64].

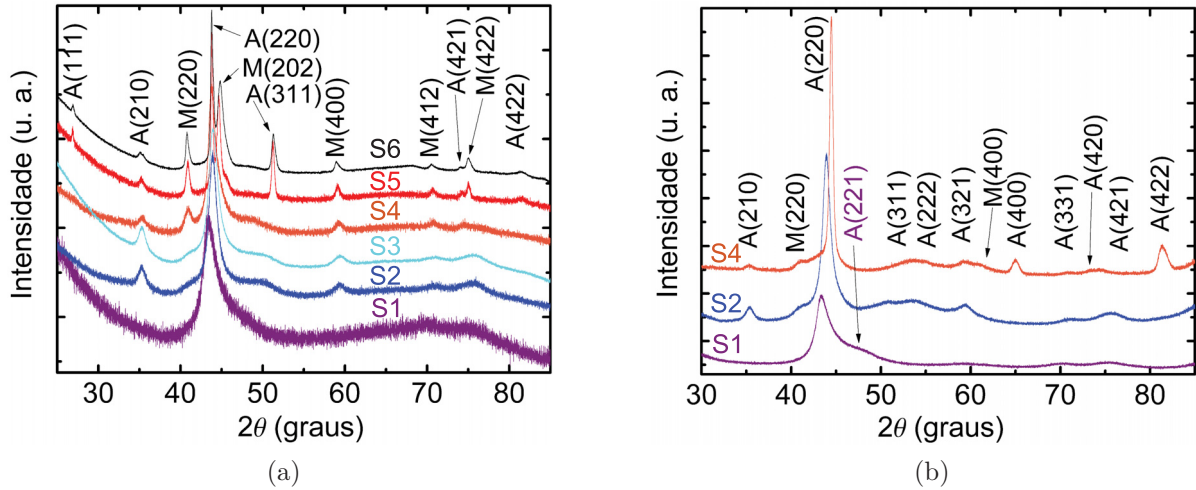


Figura 21 – Difratogramas de raios X medidos em temperatura ambiente, usando radiação Síncrotron com  $\lambda = 0,15486$  nm, na geometria GID com ângulo de incidência de  $3^\circ$ , sobre substratos de (a) vidro e (b) GaAs (111). O menor intervalo angular nos difratogramas das amostras depositadas sobre substrato de GaAs são devido a coincidência da reflexão dos planos (111) do GaAs e da  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  em torno de  $2\theta = 27^\circ$ .

Na Figura 21a, a amostra S1 apresenta uma alta intensidade da reflexão dos planos A(220), que é a principal reflexão desta liga caracterizada por uma fase austenita (A) predominante à temperatura ambiente, com parâmetro de rede igual  $5,86 \text{ \AA}$ . Ainda é possível notar a presença de uma fase martensita retida M(422), que sugere uma estrutura

cristalina secundária que é a fase martensítica metaestável. Nessa e nas demais amostras investigadas nesse trabalho, não são identificadas evidências de modulação estrutural características de transições pré-martensíticas, que antecedem a transição martensítica e ocorre abaixo de  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  no  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Nos filmes com tratamento térmico a partir de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nota-se uma mistura de fases austenitas e martensitas, predominando a fase martensita mais estável conhecida que é a não modulada. Na amostra S4 tem-se a reflexão satélite  $\text{M}(220)$  próximo a  $\text{A}(220)$ , com razão  $c/a$  igual a 0,82, indicando o ordenamento estrutural do filme com uma mesma textura cristalina nas fases A e M. Nos filmes S5 e S6, é evidente a presença de variantes cristalográficas M com eixos cristalográficos  $a$  e  $a$ , bem como,  $a$  e  $c$  no plano do filme, devido as reflexões dos planos  $\text{M}(220)$  e  $\text{M}(202)$ , com razão  $c/a$  igual a 0,85 para ambas, em torno da reflexão do plano  $\text{A}(220)$ . Claramente o ordenamento estrutural dos filmes tem relação com as condições de tratamento térmico impostas a eles, uma vez que a quantidade de fase martensita retida aumenta em função do aumento da temperatura de recozimento. Além disso, pode-se ver o aparecimento das reflexões  $\text{A}(111)$  e  $\text{A}(311)$  nas amostras S5 e S6, indicando que altas temperaturas favorecem também o ordenamento químico. Isto permite afirmar que altas temperaturas de recozimento propiciam uma alta cristalização da liga na estrutura  $\text{L2}_1$  na forma de filmes finos.

Na Figura 21b não são apresentados os resultados das amostras S3, S5 e S6. A amostra S3 sofreu uma contaminação no momento de sua retirada da câmara de deposição, impossibilitando seu uso e, devido a reatividade térmica do filme com o substrato, as seções de crescimento S5 e S6 foram realizadas apenas sobre vidro. Claramente existe uma coexistência de fases austenita e martensita, com uma textura cristalina preferencialmente alinhadas com planos (110) do filme, em ambos os substrato. Devido a superposição e saturação de intensidade no detetor, não é possível visualizar a conhecida reflexão de ordem (111) da liga  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  quando crescida sobre GaAs.

Na seção seguinte, são discutidos os resultados acerca das análises da ordem química nestes filmes finos. Como visto na Sec. 2.2, esta análise leva em conta a intensidade relativa de determinados planos de reflexão na medida de DRX. Por esta razão, realizou-se nas amostras S2 varreduras  $\theta - 2\theta$  em diferentes posições  $\phi$  (ver Fig. 14a), afim de mensurar possíveis contribuições de texturas nas intensidades dos planos de reflexão. As medidas mostraram que a diferença nos valores dessas intensidades é menor que 1%. Por isso o efeito de textura foi desconsiderado nessa amostra e, como todas as outras também foram crescidas a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , considera-se que as diferentes temperaturas de recozimento não promovem a texturização dos filmes finos, sendo o efeito de textura nas intensidades dos planos de reflexão desconsiderada em todas as amostras. Isso permite afirmar neste trabalhos que os diferentes valores nas intensidades relativas de cada amostra, é função apenas do grau de ordenamento químico de cada uma.

## 4.2 Ordem Química

Neste trabalho desenvolve-se uma maneira alternativa de avaliar a ordem química neste tipo de estrutura, notando que existem reflexões no padrão de DRX que apenas aparecem devido a desordem química da liga, que são chamadas de linhas proibidas. A se destacar, quando induz-se o desordenamento químico numa estrutura, torna-se necessário não mais avaliar os planos de reflexão, mas sim a família destes planos, tendo em vista que a quebra de simetria química afeta de maneira distinta os diferentes planos de uma mesma família. Isto é observado nas simulações computacionais de DRX e nos cálculos dos fatores de estrutura cristalina. Cabe ressaltar que esta quebra de simetria não é estrutural, visto que ainda assim permanece-se com as quatro estruturas cúbicas de face centrada interpenetradas, descartando-se a hipótese de estas novas reflexões estarem relacionadas à alguma nova estrutura. A Figura 22a mostra uma estrutura com completa desordem, uma vez que não possui os picos de difração dos planos (111) e (200) na Fig. 22b, que apresenta a comparação dos difratogramas teóricos para ambas estruturas, ordenada e desordenada.

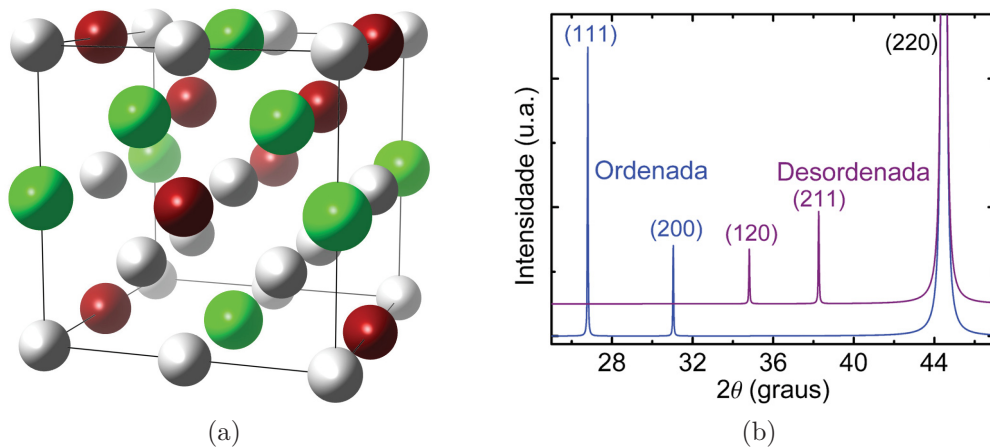


Figura 22 – (a) Estrutura com completa desordem química, referente a  $x = 0.5$  e  $y = 0.25$  na Tab. 4. (b) Padrão de DRX teórico na região de interesse, que engloba as reflexões dos planos com todos os índices de Miller ímpares, pares e reflexões proibidas para uma estrutura ordenada, como a da Fig. 8a, e uma desordenada.

O surgimento das reflexões da família de planos  $\{210\}$  e  $\{211\}$ , o desaparecimento das reflexões dos planos (111) e (200) na estrutura desordenada, devido a desordem química, assim como a invariância da intensidade da reflexão dos planos (220), podem ser verificados com o cálculo dos seus respectivos fatores de estrutura. Para a liga ordenada têm-se:



$$F_{111} = 4|f_{Mn} - f_{Ga}|, \quad (4.1a)$$

$$F_{200} = 4|2f_{Ni} - f_{Mn} - f_{Ga}|, \quad (4.1b)$$

$$F_{220} = 4|2f_{Ni} + f_{Mn} + f_{Ga}|, \quad (4.1c)$$

$$F_{210} = 0, \quad (4.1d)$$

$$F_{211} = 0; \quad (4.1e)$$

e para a desordenada:

$$F_{111} = 0, \quad (4.2a)$$

$$F_{200} = 0, \quad (4.2b)$$

$$F_{220} = 4|2f_{Ni} + f_{Mn} + f_{Ga}|, \quad (4.2c)$$

$$F_{210} \neq 0, \quad (4.2d)$$

$$F_{211} \neq 0. \quad (4.2e)$$

O fato de aparecerem picos de difração extras com a desordem química da estrutura, nos permite criar um novo parâmetro de ordem  $P$ , definido como:

$$P = \frac{I_{210}}{I_{220}}. \quad (4.3)$$

Deve-se atentar que o comportamento deste parâmetro de ordem é um pouco diferente dos já conhecidos, uma vez que ele tende ao seu valor mínimo com o ordenamento químico da estrutura, enquanto os demais parâmetros são máximos no caso ordenado.

Para melhor entender o significado físico de  $P$ , vamos relacioná-lo com o primeiro modelo proposto por Webster [45], visto que também só temos um parâmetro de ordem. Desta forma, reescreve-se a Tab. 3 levando em conta os casos 2, 4 e 6, que são as desordens  $B2$  e  $L2_1$  de interesse nesse trabalho. Assim obtém-se a Tab. 7, incrementada com duas possíveis ocupações para a simetria  $L2_1$  e  $XA$ , que são importantes para nossa análise.

Tabela 7 – Desordens  $B2$  e  $L2_1$  descritas pelo parâmetro  $P$ .

Desordenamento	Sítio A	Sítio B	Sítio C	Sítio D
1. $L2_1$	X	Y ou Z	X	Z ou Y
2. X-Y	$(1-P)X + PY$	$(1-P)Y + PX$	X	Z
4. X-Z	$(1-P)X + PZ$	Y	X	$(1-P)Z + PX$
6. Y-Z	X	$(1-P)Y + PZ$	X	$(1-P)Z + PY$
8. XA	Y ou Z	X ou Y	X	Z ou X

Nos casos 2 e 4, que representam a desordem  $L2_1$ , os valores de interesse são  $0 \leq P \leq 0.5$ , uma vez que  $P > 0.5$  encontra-se no desordenamento da simetria  $XA$ . Isto pode ser verificado baseando-se na Tab. 7 e também visualizado na Fig. 23



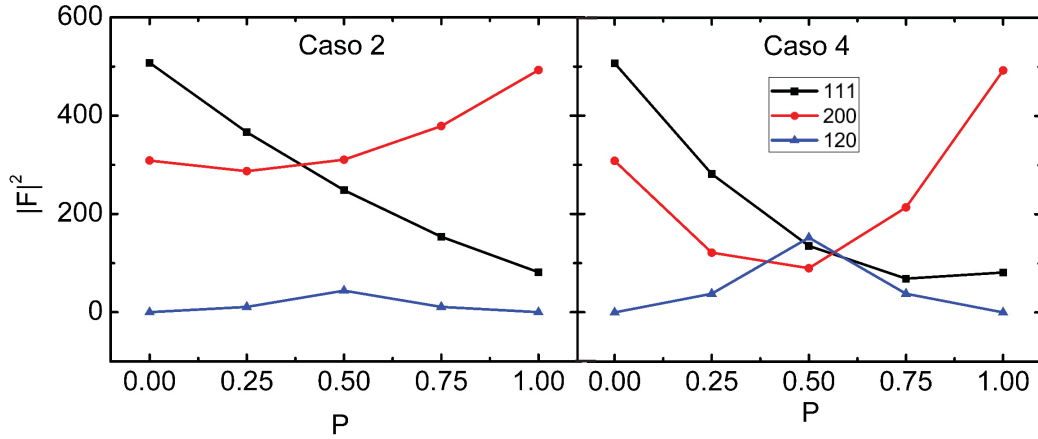


Figura 23 – Variação do módulo quadrado do fator de estrutura, para os casos 2 e 4 da Tab. 7, em função do parâmetro  $P$ .

Nota-se que em ambos os casos, o valor de  $F_{\{210\}}$  é nulo em  $P = 0$ , chega no seu máximo valor em  $P = 0.5$  e começa a decrescer até tornar-se nulo novamente em  $P = 1$ . Isto pelo fato que  $P = 0$  e  $P = 1$  representam respectivamente o completo ordenamento químico das simetrias  $L2_1$  e  $XA$ , portanto a reflexão  $\{210\}$  é proibida (nula) nesses casos e,  $P = 0,5$  é o caso intermediário de troca de sítios, representando o máximo grau de desordem, nessas condições.

A Figura 24 mostra o comportamento de  $P$  para o caso 6, que diz respeito a desordem  $B2$ . Neste caso  $F_{\{210\}}$  é nulo em  $P = 0$ ,  $P = 0.5$  e  $P = 1$ . Isso mostra que  $P$  não é um bom parâmetro para determinar a desordem Y-Z, devido a variação de  $F_{\{210\}}$  em função de  $P$ . Com isso, a melhor maneira de obter-se um valor satisfatório para  $P$  é considerando a completa ordem entre Y-Z e entendendo-o como uma desordem do tipo  $DO_3$ .

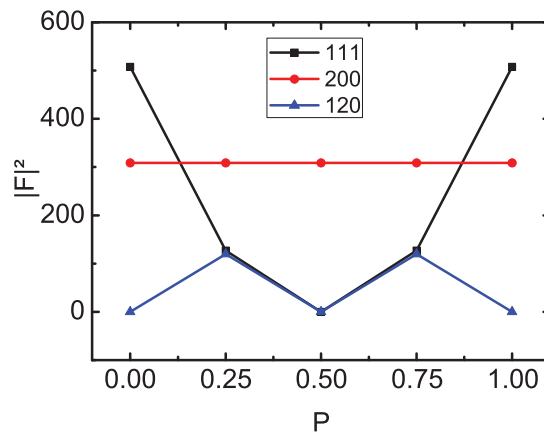


Figura 24 – Variação do módulo quadrado do fator de estrutura, para o caso 6 da Tab. 7, em função do parâmetro  $P$ .

Para finalizar a análise de ordem química, é mostrado a seguir visualização de cada

uma das reflexões com seus respectivos planos. As estruturas com composição  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , na fase austenítica com parâmetro de rede  $a = 0,582 \text{ nm}$ , são construídas no programa Vesta junto com os planos das principais reflexões, discutidas acima. Na Figura 25 tem-se a reflexão da família de planos  $\{220\}$ , cuja principal característica é a inalteração do fator de estrutura sob qualquer grau de desordem. Comparando os extremos de ordem

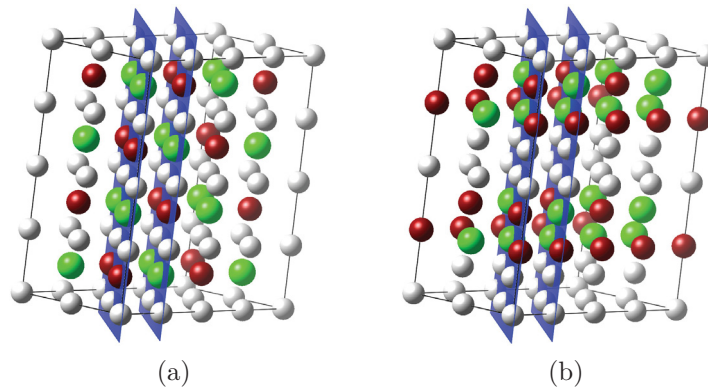


Figura 25 – Um conjunto de planos atômicos da família  $\{220\}$  com interferência construtiva representados em azul, para uma liga ordenada em (a) e com máxima desordem em (b). Para melhor visualização, a estrutura está replicada nas direções  $y$  e  $z$ .

química nas Fig. 25a e 25b, observa-se em ambos os casos, que os planos responsáveis por esta reflexão possuem a mesma densidade atômica, justificando o fato desta reflexão não ser afetada pela desordem química e ser usada afim de normalização nos modelos acima apresentados.

A Figura 26 exibe dois diferentes planos que fazem parte da família de reflexões  $\{200\}$ . O plano representado em azul intercepta os átomos de Ni, enquanto o plano representado em vermelho é composto pelos átomos de Mn e Ga. Olhando para a Fig. 26a,

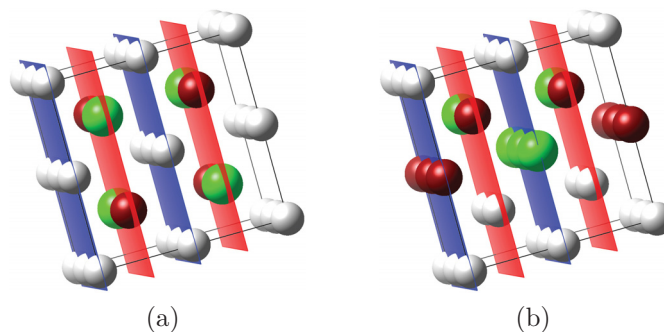


Figura 26 – Dois conjuntos de planos atômicos da família  $\{200\}$  com interferência construtiva representados em azul e vermelho, para uma liga ordenada em (a) e com máxima desordem em (b).

cujo espaçamento entre os dois diferentes planos é  $d/2$ , a frente de onda refletida por eles

formam uma interferência destrutiva, corroborando o motivo pelo qual podemos escrever  $I_{200} \propto |2f_{Ni} - (f_{Mn} + f_{Ga})|$ . Lembrando que o fato da combinação dos valores dos fatores de espalhamento atômico para esta reflexão, praticamente a torna nula. No caso desordenado indicado na Fig. 26b, ambos os planos azul e vermelho possuem a mesma densidade eletrônica, fazendo com que a interferência destrutiva entre eles anule esta reflexão.

A família de planos  $\{111\}$  é mostrada na Fig. 27. Apesar de existirem planos contendo apenas átomos de Ni, como mostrado na Fig. 27a, estes não contribuem para a frente de onda refletida, uma vez que os planos azuis e vermelho estão separados por uma distância  $d/2$ , ocasionando a completa interação destrutiva. Desta maneira, o plano

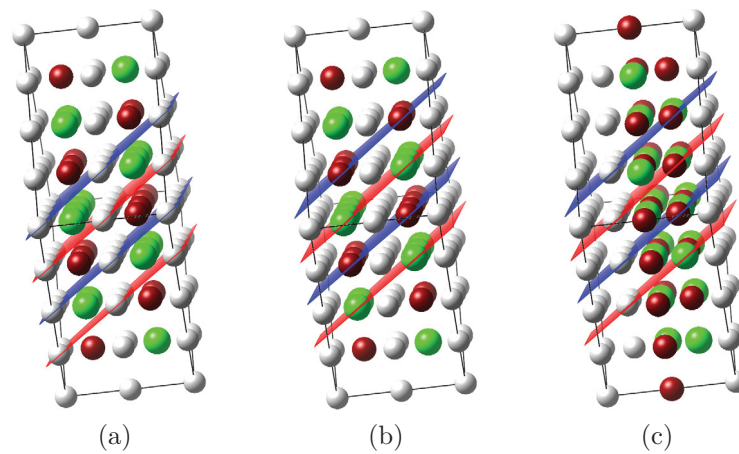


Figura 27 – Dois conjuntos de planos atômicos da família  $\{111\}$  com interferência construtiva representados em azul e vermelho, para uma liga ordenada contendo apenas átomos de Ni em (a), contendo átomos de Mn e Ga em (b) e no caso com máxima desordem em (c).

que compõe o fator de estrutura desta reflexão é exposto na Fig. 27b, sendo formado pelos átomos de Mn e Ga. Como cada plano é constituído por um tipo de átomo e estão separados por uma distância  $d/2$ , as ondas refletidas saem com máxima diferença de fase, confirmando que  $I_{111} \propto |f_{Mn} - f_{Ga}|$ . Na máxima desordem, indicado na Fig. 27c, a extinção desta reflexão acontece, uma vez que os diferentes planos possuem a mesma densidade atômica.

Analizamos na Fig. 28 o caso da difração associada a família de planos  $\{210\}$ . Para a estrutura ordenada das Fig. 28a e 28b, tanto os planos formados pelos átomos de Ni, quanto por Mn e Ga, interagem destrutivamente fazendo com que as intensidades das reflexões da família de planos  $\{210\}$  sejam nulas. Assim esta é uma reflexão proibida nesta estrutura ordenada. Entretanto as Fig. 28c e 28d mostram que no caso desordenado, esta interferência entre os planos azuis e vermelhos continua sendo destrutiva, mas agora com diferentes densidades atômicas entre eles, ocasionando uma resultante diferente de zero. Esta reflexão, apesar das limitações discutidas acima, é uma boa alternativa para identificar o desordenamento químico deste tipo de estrutura.

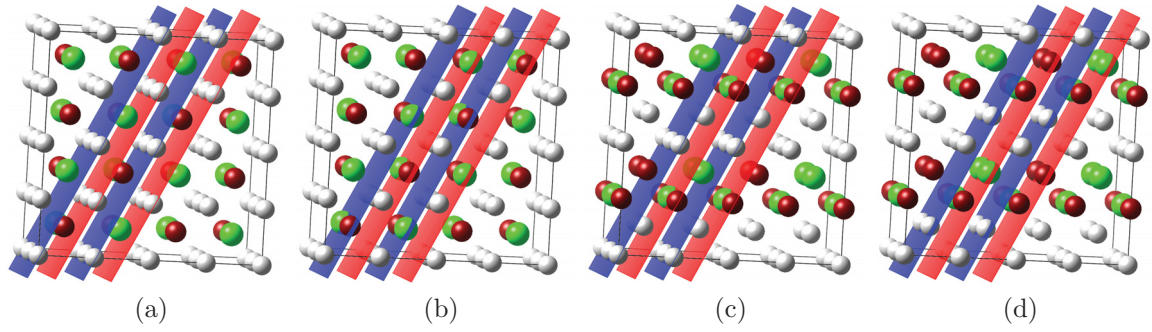


Figura 28 – Reflexões de planos da família  $\{210\}$ , representados em azul e vermelho, no caso da liga ordenada em (a) e (b), e no caso com máxima desordem em (c) e (d). Para melhor visualização, a estrutura está replicada nas direções  $y$  e  $z$ .

Por fim, em nossas amostras de filmes finos com uma aparente texturização com planos (110) se dispoindo paralelamente a superfície dos substratos, observamos as reflexões correspondentes a família de planos  $\{210\}$ . Ademais, a reflexão associada aos planos  $\{111\}$ , via de regra não observadas nas amostras como-depositadas, no caso do uso de substratos de GaAs, essa reflexão coincide com a reflexão dos planos (110) do GaAs. Por estas razões, decidimos adotar uma análise comparativa entre as amostras através do parâmetro  $P$  acima definido.

É possível visualizar nas Fig. 21a e 21b as reflexões A(210) e A(220), que permitem determinar o parâmetro de ordem  $P$  da Eq. 4.3. Estas regiões de interesse são mostradas em detalhe nas Fig. 29a e 29b.

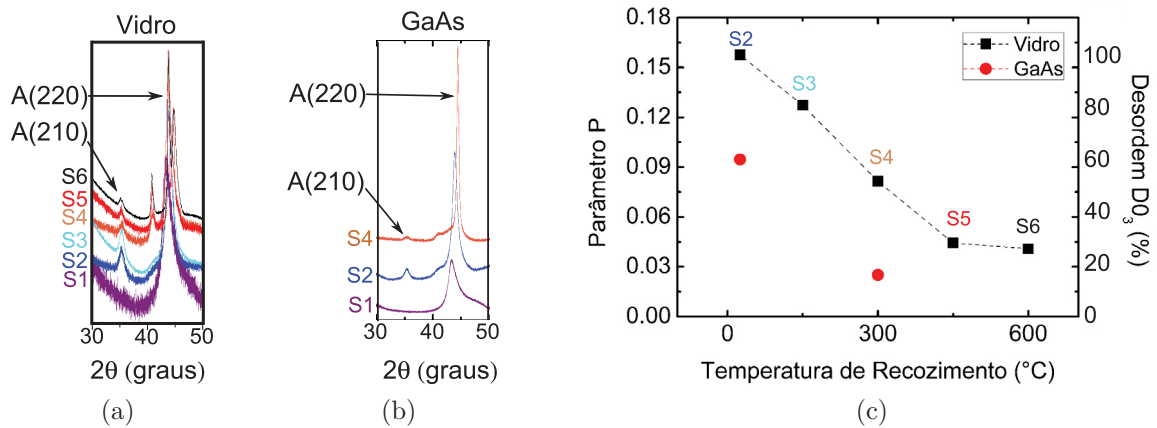


Figura 29 – Medidas de DRX na região de interesse para o cálculo da desordem química, (a) no substrato de vidro e (b) no substato de GaAs. (c) Parâmetro de desordem  $P$  obtido de (a) e (b) em função da temperatura de pós recozimento, e a relativa porcentagem de desordem é mostrada no eixo da direita.

No intuito de avaliar a influência das diferentes condições de crescimento na ordem química das amostras, o valor de  $P$  para todos os filmes é mostrado na Fig. 29c em

função da temperatura de recozimento, exceto para as amostras S1, devido ao seu baixo grau de cristalinidade. Desta forma todas as outras seções de crescimento são realizadas com substrato a 300°C, permitindo que use-se o pós recozimento como o parâmetro de temperatura específico de cada uma.

Os maiores valores de  $P$  em cada substrato correspondem as amostras S2. Aqui elas são tomadas como referência de amostra mais desordenada quimicamente, sendo o grau de desordem das demais, avaliado em comparação a esta. Levando em conta o eixo em escala de porcentagem da Fig. 29c, temos que a amostra S3 é aproximadamente 20% mais ordenada em comparação a S2, os filmes S4 aproximadamente 50% mais ordenado em comparação ao S2 e os filmes S5 e S6 aproximadamente 70% mais ordenado. Com base na Fig. 23, observa-se que o comportamento de  $P$  não é linear, permitindo-nos afirmar que as amostras possuem níveis de desordem parecidos, como se estivessemos analisando uma pequena região de  $P$ , cujo seu comportamento é praticamente linear.

Têm-se ainda da Fig. 29c que as estruturas cristalinas exibem a tendência de se ordenar com o aumento das temperaturas usadas no pós recozimento. Essa dependência da ordem química com a temperatura de depósito/recozimento, já foi vista em outros trabalhos, como por exemplo nas Refs. [65] [66] [67]. Isso deve-se ao fato de que a difusão atômica ( $L$ ) está relacionada com a temperatura da seguinte maneira:  $L = \sqrt{D(T)\tau_a}$ , sendo  $D(T)$  o coeficiente de difusão dependente da temperatura e  $\tau_a$  o tempo de recozimento. É provável que os átomos com menor diâmetro (Ni e Ga em comparação com Mn) sejam induzidos termicamente a migrarem ao longo das direções cristalográficas com maiores espaços intersticiais. Apesar de não serem conhecidos os coeficientes  $D$ , regiões da amostra com falta de Ni e Ga tendem a ser ocupadas por Mn em excesso [68]. Ademais, regiões da amostras ricas em Ni e Mn, os átomos de Ni tendem a ocupar as posições do Mn e, possivelmente os Mn são deslocados para as posições do Ga [68]. No referido estudo, essas conclusões se apoiam em resultados de medidas de absorção de raios X e de difração de nêutrons [68].

### 4.3 Tensão Residual

O modelo descrito na seção 2.3 é aplicado nos filmes finos deste trabalho e os resultados são mostrados na Fig. 30. As inclinações negativas de cada regressão linear, inserida como ajuste dos dados experimentais, indicam uma tensão do tipo compressiva. O fato das curvas S1 sofrerem uma mudança de sinal em  $\sin^2\psi = 0,7$ , indica que temos regiões comprimidas e tensionadas no mesmo filme. Este comportamento é esperado para materiais texturizados [69], cuja a alta intensidade das reflexões dos planos (220) pode ser verificada na Fig. 21. Isto apenas acontece nas amostras crescidas com o substrato à temperatura ambiente, pois os átomos não tem energia suficiente para difundirem-se

e organizarem-se estruturalmente, resultando em regiões comprimidas e tensionadas no mesmo filme. Essa suposição baseada na baixa difusão dos átomos, concorda com a análise de ordem química apresentada na Sec. 4.2, uma vez que as amostras mais desordenadas são aquelas que os átomos tem menor energia de difusão.

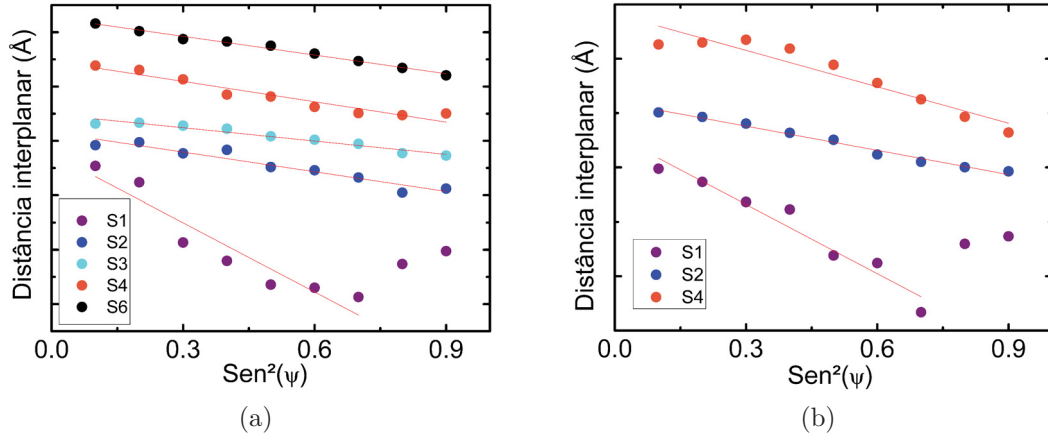


Figura 30 – Distribuição  $d_\psi$  das reflexões correspondentes aos planos (220) dos filmes finos depositados sobre os substratos de (a) vidro flexível e (b) GaAs. A medida na amostra S5 não foi finalizada e por isso não é mostrada na figura.

A amostra S2 sobre GaAs exibe uma distribuição ondulada, que sugere um gradiente de deformação do espaçamento interplanar  $d$  no plano do filme. Já a mesma amostra sobre o vidro, revela o comportamento de um material praticamente isotrópico, apenas com pequenos desvios do comportamento linear. Pode-se ainda verificar um comportamento linear e curvo nas amostras S4, respectivamente sobre o vidro e GaAs, mas com pequenas oscilações em torno da regressão linear, que é uma característica de filmes texturizados ou com gradientes de deformação. E, sobre o substrato de vidro, os filmes S3 e S6 apresentam uma tensão residual aproximadamente uniforme, que pode ser verificada devido aos pequenos desvios dos pontos em relação ao ajuste da curva de distribuição  $d_\psi$ .

Os valores de tensão residual no plano  $\sigma_{||}$  são obtidos através da regressão linear dos dados experimentais mostrados na Fig. 30 juntamente com a Eq. 2.15, cujo resultados são mostrados na terceira coluna da Tab. 8. Observa-se que as amostras S1 apresentam um alto valor de tensão compressiva, como consequência da não relaxação estrutural por ausência de tratamento térmico. Outro motivo pode ser a grande variação do coeficiente linear de expansão térmica da liga de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , em torno da temperatura ambiente [70] [71]. No substrato de vidro, os filmes com tratamento térmico possuem uma tensão compressiva comparativamente quatro vezes menor. Isso indica que estes intervalos de temperatura tendem a relaxar estruturalmente os filmes em comparação à temperatura ambiente. Sobre GaAs, a tensão tende ao relaxamento na amostra S2, porém torna a aumentar na amostra S4, sugerindo que a difusão atômica induzida pelo pós recozimento resulta numa liga com diferentes proporções de fase austenita e martensita, comprimindo o filme na fronteira



das duas fases. Este alto valor de tensão do filme S4, inclusive acima do valor estimado de  $\sigma_{th}$ , no substrato de GaAs, pode também ter sido originário das restrições impostas pelos parâmetros de rede do substrato cristalino, durante o resfriamento (contração) do filme. As análises de DRX da Fig. 21 corroboram este fato, revelando mudanças no padrão policristalino das amostras.

Tabela 8 – Valores de tensão residual experimentais  $\sigma_{||}$  obtidos pela Eq. 2.15, tensão residual induzida termicamente  $\sigma_{th}$  dada pela Eq. 4.4 usando  $E = 123\text{GPa}$  [6] [7] [8] [9],  $\nu = 1/3$  e  $d_0 = 0.5825\text{nm}$ . Os tamanhos de grão são estimados usando as imagens de AFM e comparados com o comprimento de coerência obtidos pela fórmula de Scherrer na reflexão de Bragg dos planos (220). As porções de fases austenita e martensita são estimadas usando a intensidade integrada das reflexões de Bragg (220) correspondentes as fases austenita e martensita [10].

Substrato	Amostra	$\sigma_{  }$ (GPa)	$\sigma_{th}$ (GPa)	Tamanho de Grão (nm)		Fase		$V_A/V_M$
				AFM	Scherrer	A	M	
Glass	S1	-1,9	-	15	3	100	-	-
	S2	-0,5	-0,4	16	7	77	23	0,95
	S3	-0,4	-0,4	–	6	78	22	0,94
	S4	-0,7	-0,4	27	8	65	35	0,99
	S6	-0,5	-0,8	–	23	62	38	0,96
GaAs	S1	-1,9	-	12	4	100	-	-
	S2	-0,7	-0,5	20	8	70	30	0,89
	S4	-1,3	-0,5	32	19	91	9	0,99

Na quarta coluna da Tab. 8, é mostrado o resultado teórico da tensão residual induzida termicamente  $\sigma_{th}$ , dada por:

$$\sigma_{th} = (\alpha_{substrato} - \alpha_{filme})\Delta T \frac{E}{1 - \nu}, \quad (4.4)$$

onde  $\alpha$  são os coeficientes de expansão térmico do substrato e do filme e  $\Delta T$  a variação de temperatura da amostra no processo de produção. Este valor é apenas uma aproximação para nossas amostras, uma vez que é válido apenas para filmes homogêneos e uniformes, que não é nosso caso. Entretanto, isto permite avaliar a ordem de grandeza dessa tensão. Usando  $\alpha_{Ni_2MnGa} = 16 * 10^{-6}K^{-1}$  [72] [73],  $\alpha_{GaAs} = 6 * 10^{-6}K^{-1}$  [74] e  $\alpha_{vidro} = 8,5 * 10^{-6}K^{-1}$  [75], obtêm-se a tensão compressiva para todas as amostras, com valores próximos aos obtidos experimentalmente. Isto sugere que a tensão residual em filmes finos é fortemente dependente das condições térmicas impostas em sua preparação. A diferença dos coeficientes de expansão térmicos podem também gerar uma mistura de fases, cuja as fases iniciais e retida também contribuem para a tensão residual.

O tamanho de grão estimado para as amostras com tratamento térmico não apresenta evidente dependência com o tipo de substrato, no qual os valores obtidos para o GaAs são apenas ligeiramente maiores daqueles encontrados no substrato de vidro. Usando

a fórmula de Scherrer, é possível a partir da análise da largura a meia altura (FWHM) (Fig. 31) para as reflexões (220), estimar o comprimento de coerência (provavelmente, tamanho de grão), que tendem a aumentar em função das temperaturas e ciclos térmicos impostos, como mostrado na sexta coluna da Tab. 8. Este comportamento também é observado para os tamanhos de grão obtidos via AFM, indicando que o processo de pós recozimento induz um significativo mecanismo de difusão.

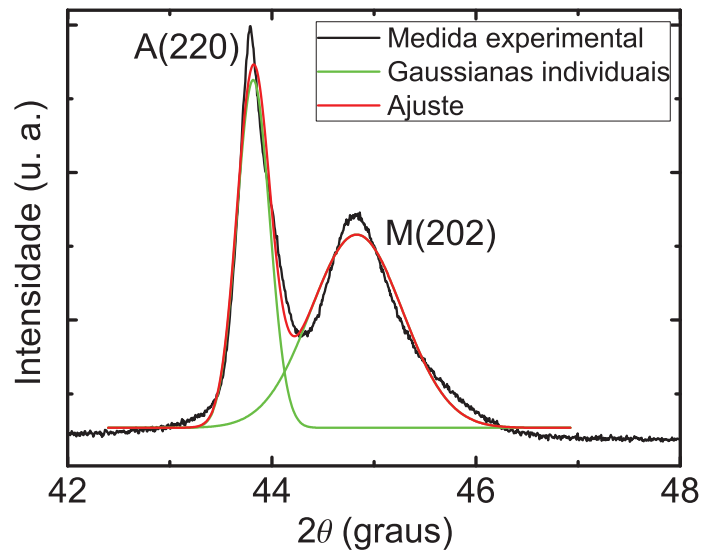


Figura 31 – Ajuste de curvas Gaussianas utilizado para determinação da largura a meia altura, intensidade e intensidade integrada das reflexões na medida de difração de raios X. Este procedimento foi repetido para todas as amostras da Tab. 8.

A fração em porcentagem entre as fases austenita e martensita em temperatura ambiente, também apresenta dependência com as temperaturas de recozimento impostas na produção, conforme mostrado na sétima e oitava coluna da Tab. 8. No substrato de vidro, a quantidade de fase martensita salta de 23% para 35% entre as amostras S2 e S4, enquanto decresce de 30% para 9% no substrato de GaAs. Isso evidência que a coexistência de fase com regiões de martensita retida na matriz austenita nos filmes crescidos sobre o substrato amorfo de vidro é maior do que quando comparados com os filmes crescidos sobre substratos cristalinos de GaAs, cujo valores do espaçamento interplanar no plano são compatíveis na direção [110] ( $a_{austenita} = 0.585$  nm e  $a_{GaAs} = 0.565$  nm).

Por fim, o caráter isovolumétrico da transformação martensita é encontrado nas amostras com maior ordem química, como pode ser verificado na última coluna da Tab. 8. Os desvios desta condição são observados nas amostras mais desordenadas, no qual o processo de difusão atômico é evidenciado. Cabe ressaltar que a preservação do volume é observada também quando a expansão da estrutura no plano é restringida pelas condições impostas pelo substrato, sendo a deformação livre apenas na direção ortogonal ao plano.



## 4.4 Microscopia de Força Atômica - AFM

A Figura 32 mostra imagens da morfologia superficial para as amostras S1 e S4, obtidas por análise de AFM. Os filmes sem tratamento térmico mostrados nas Fig. 32a e 32b revelam uma superfície mais lisa, com pequenos grânulos e rugosidade  $rms$  de aproximadamente 0,3 nm. Estes são valores geralmente encontrados em filmes amorfos [76] [77], fato que relaciona-se com a alta texturização observada nos padrão de DRX para estas amostras. Em contraste, as imagens para os filmes S4 exibidas nas Fig. 32c e 32d, apresentam rugosidade  $rms$  de 3 nm e 6 nm, respectivamente. A amostra S5 apresenta uma rugosidade  $rms$  de 6 nm, cuja imagem não é mostrada.

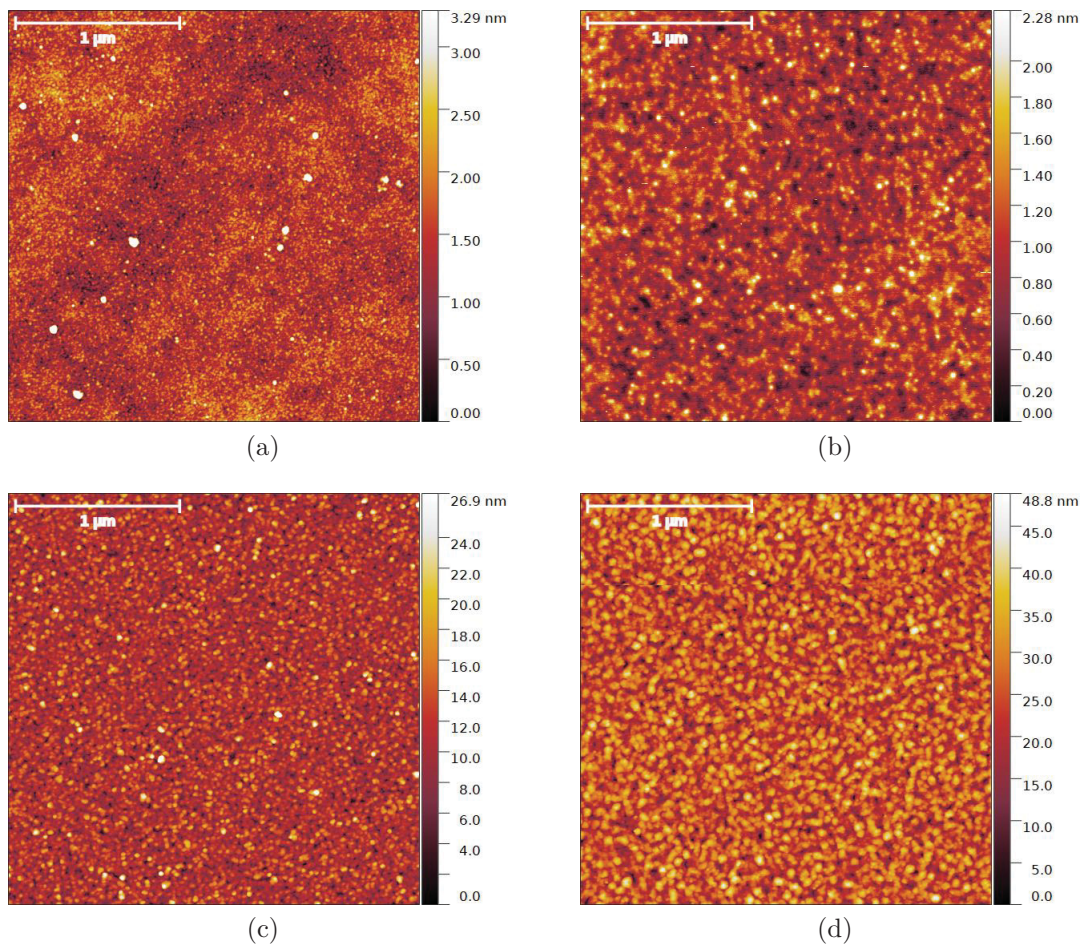


Figura 32 – Imagens de AFM analisadas pelo *software Gwydion*, das amostras crescidas a temperatura ambiente e sem pós recozimento sobre (a) Vidro e (b) GaAs, e para os filmes crescidos com temperatura do substrato a 300°C e pós recozidos na mesma temperatura por 1,5 horas, sobre substrato de (c) Vidro e (d) GaAs. Para melhor identificação das figuras, na coluna da esquerda estão os filmes sobre substrato de vidro e na coluna da direita os filmes sobre substrato de GaAs. Na primeira linha os filmes crescidos a temperatura ambiente e sem pós recozimento (amostras S1) e na segunda linha os filmes crescidos com temperatura do substrato a 300°C e pós recozidos na mesma temperatura por 1,5 horas (amostras S4).

Ambos os substratos são relativamente lisos, permitindo o crescimento de filmes desordenados com rugosidade relativamente baixa. Complementarmente, o aumento das temperaturas ou tempo de recozimento impostos no crescimento e/ou pós recozimento, induzem um progressivo aumento da rugosidade média, fato consistente com o aumento do grau de cristalinidade, tendendo a formação de granulos de tamanho médio maiores. Para aplicações em dispositivos como atuadores, cristais individuais relativamente grandes ou materiais policristalinos com grãos grandes e preferencialmente orientados são mais desejáveis.

## 4.5 Comentários Finais

A evolução da liga NiMnGa com as razões atômicas Ni:Mn:Ga nas proporções 2:1:1 para o composto  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  com estrutura  $\text{L2}_1$  ordenada sugere a validade (ou aplicabilidade) das regras de Hume-Rothery, previstas para soluções sólidas substitucionais binárias. De fato, os pares de elementos dessa liga ternária atendem as principais condições favoráveis a formar um composto:

1. raios atômicos semelhantes (diferenças inferiores a 15%, uma vez que Ni, Mn e Ga possuem raios atômicos 135, 140 e 130 pm [78], respectivamente);
2. estruturas cristalinas similares (cúbicas nos casos do Ni e do Mn e ortorrômbica no caso do Ga, mas com cada átomo de Ga na célula unitária tendo somente um primeiro vizinho a uma distância de 244 pm);
3. valências similares e eletronegatividades (Ni 1,9, Mn 1,6 e Ga 1,8 na escala Pauling [78], respectivamente) semelhantes.

Cabe ressaltar, que lingotes de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  são produzidos, via de regra, a partir de misturas estequiométricas recozidas durante dezenas de horas em temperaturas superiores a 1000 K. Contudo, é pequeno o número de trabalhos com resultados experimentais sobre filmes ultrafinos, nanopartículas e outros nano-objetos desse material.

## 5 Conclusão

Investigou-se neste trabalho a influência de diferentes condições de crescimento na ordem química e na tensão residual de filmes finos de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  produzidos via *DC Magnetron Sputtering* sobre dois tipos de substratos. Notou-se que a ordem química tem relação direta com a ordem estrutural dos filmes, uma vez que as diferentes temperaturas de recozimento dos filmes resultaram em diferentes graus de cristalinidade. A baixa cristalinidade impossibilitou o cálculo da ordem química nas amostras crescidas a temperatura ambiente. Medidas de difração de raios X de alta resolução obtidas usando radiação síncrotron mostram que, tanto o nível de ordenamento estrutural como químico, têm a tendência de aumentar em função do aumento da temperatura de recozimento. Ou seja, as temperaturas experimentais usadas aumentam a mobilidade atômica dentro da estrutura cristalina e promovem uma ocupação mais ordenada dos sítios da estrutura  $\text{L}_{21}$ , inclusive com um simultâneo aumento do comprimento de coerência nos grãos cristalinos. Conforme discutido em detalhe no Cap. 4, o aparecimento das reflexões de Bragg de planos proibidos se mostram uma boa alternativa para determinar o grau de ordenamento químico em filmes finos dessa liga. A análise de tensão residual mostra que os filmes crescidos a temperatura ambiente possuem os maiores valores de tensão residual, que atinge valores de até -1,9 GPa. Uma origem possível dessa tensão residual é o efeito de compressão térmica decorrente do maior coeficiente de expansão térmica linear da liga em relação ao substratos de vidro e GaAs. No entanto, cabe também destacar a instabilidade do coeficiente de expansão térmica da liga nessa faixa de temperatura. Os valores das tensões residuais observados nos filmes recozidos em mais alta temperatura são da ordem das tensões induzidas termicamente (-0,4 a -0,8 GPa) estimadas para os substratos usados. Além de induzir um maior grau de ordenamento químico, os recozimentos térmicos promoveram um aumento do comprimento de coerência nos filmes concomitante com a observação de grânulos maiores na morfologia superficial dos filmes. Portanto, além de uma efetiva movimentação de massa por interdifusão dos elementos químicos, foi favorecida a formação de filmes finos do composto  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  com definida estequiometria e ordenamento estrutural. Esses resultados sugerem a validade da extensão das regras de Hume-Rothery favoráveis a formação deste composto intermetálico, ao invés de uma solução sólida. Em suma, este trabalho demonstra a viabilidade de obter filmes finos de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  estequiométricos com ordenamentos químico e estrutural com espessura nanométrica sobre substratos cristalinos e amorfos, mediante a procedimentos de recozimentos térmicos relativamente curtos (ao redor de uma hora) e em temperaturas relativamente baixas (comparativamente a temperatura de fusão, aproximadamente 5000 K).

## 6 Perspectivas Futuras

Este trabalho foi desenvolvido dentro de uma colaboração científica mantida com o Dr. Itamar Tomio Neckel da equipe do LNLS, em Campinas-SP.

Além de um trabalho já finalizado e submetido ao Intermetallics com os resultados apresentados nessa dissertação de mestrado, medidas complementares de absorção de raios X (XANES e EXAFS) e de magnetização já foram realizadas. A análise dos resultados está em andamento e permitirá aprofundar a compreensão dos mecanismos térmicos envolvidos nos ordenamentos estruturais e químicos nesse material.

É previsto este projeto ter uma continuidade com um estudo comparativo do ordenamento químico em função das temperaturas de recozimento e da redução da espessura dos filmes finos de ligas estequiométricas  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  e  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ , onde predominam as estruturas  $L2_1$  direta e inversa, respectivamente.

## Referências

- 1 HUBER, J. E.; FLECK, N. A.; ASHBY, M. F. The selection of mechanical actuators based on performance indices. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 453, p. 2185–2205, 1997. Citado 4 vezes nas páginas 9, 13, 15 e 16.
- 2 ULLAKKO, K. et al. Large magnetic-field-induced strains in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  single crystals. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 13, 1996. Citado 4 vezes nas páginas 9, 17, 18 e 20.
- 3 YANG, B. *Fabrication and crystallographic features of epitaxial  $\text{NiMnGa}$  ferromagnetic shape memory alloy thin films*. Dissertação (Mestrado) — University of Lorraine and Northeastern University, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 9, 19 e 20.
- 4 O'HANDLEY, R. C. Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 6, p. 3263–3270, mar 1998. Citado 3 vezes nas páginas 9, 18 e 19.
- 5 •. *XRD2 Overview*. •. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xrd2/overview/>>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 42.
- 6 KARTA, S. O.; CAGıNB, T. Elastic properties of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  from first-principles calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 508, p. 177–183, 2010. Doi:10.1016/j.jallcom.2010.08.039. Citado 3 vezes nas páginas 13, 21 e 54.
- 7 LIU, C. et al. Surface characteristics and nanoindentation study of  $\text{Ni-Mn-Ga}$  ferromagnetic shape memory sputtered thin films. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 2861–2865, 2008. Doi:10.1016/j.apsusc.2007.10.031. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 54.
- 8 SHEN, L. et al. Stress corrosion cracking of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  magnetic shape memory alloy in water and moist atmosphere. *Corrosion Science*, v. 51, p. 949–953, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 54.
- 9 ANNADURAI, A. Experimental investigations on the nanomechanical properties of sputter deposited  $\text{Ni-Mn-Ga}$  ferromagnetic shape memory thin films. *International Journal of Engineering and Technology (IJET)*, v. 4, n. 4, 2012. ISSN : 0975-4024. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 54.
- 10 CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, INC, 1956. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 54.
- 11 OLANDER, A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *Solid Cadmium-Gold Alloys*, v. 54, p. 3819–3833, 1932. Citado na página 15.
- 12 KAUFFMAN, G. B.; MAYO, I. The story of nitinol: The serendipitous discovery of the memory metal and its applications. *The Chemical Educator*, v. 2, n. 2, p. 1–21, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- 13 AURICCHIO, F. et al. Theoretical and numerical modeling of shape memory alloys accounting for multiple phase transformations and martensite reorientation. *International Journal of Plasticity*, v. 59, p. 30–54, 2014. Citado na página 15.



- 14 JANI, J. M. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*, v. 56, p. 1078–1113, 2014. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084](http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084). Citado na página 17.
- 15 TELLINEN, J. et al. Basic properties of magnetic shape memory actuators. In: *8th international conference ACTUATOR 2002*. Bremen, Germany, [s.n.], 2002. Citado na página 17.
- 16 FAHLER, S. Why magnetic shape memory alloys? In: *Advanced Engineering Materials*. [S.l.: s.n.], 2012. DOI: 10.1002/adem.201200167. Citado na página 17.
- 17 FARAN, E.; SHILO, D. Ferromagnetic shape memory alloys—challenges, applications, and experimental characterization. *Experimental Techniques*, 2015. Review Article, Department of Mechanical Engineering, Technion, Haifa, Israel. Citado na página 17.
- 18 PERENTO, J. *Magnetic shape memory (MSM) Technology*. •. Disponível em: <http://www.prizz.fi/sites/default/files/tiedostot/linkki2ID924.pdf>. Citado na página 18.
- 19 HECZKO, O.; SOZINOV, A.; ULLAKKO, K. Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory nimnga alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 36, n. 5, p. 3266–3268, sep 2000. Citado na página 18.
- 20 ENTEL, P. et al. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory heusler alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, p. 865–889, 2006. Doi:10.1088/0022-3727/39/5/S13. Citado na página 18.
- 21 BROWN, P. J. et al. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, p. 10159–10171, 2002. PII: S0953-8984(02)38385-1. Citado na página 18.
- 22 MAÑOSA, L. et al. Giant solid-state barocaloric effect in the  $\text{Ni-Mn-In}$  magnetic shape-memory alloy. *Nature Materials*, v. 9, Jun 2010. Citado na página 18.
- 23 KARACA, H. E. et al. Magnetic field-induced phase transformation in  $\text{Ni-Mn-Co-In}$  magnetic shape-memory alloys—a new actuation mechanism with large work output. *Adv. Funct. Mater.*, v. 19, p. 983–998, 2009. Citado na página 18.
- 24 BROWN, P. J. et al. Magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.48}\text{Sb}_{0.52}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 096002 (9pp), 2010. Doi:10.1088/0953-8984/22/9/096002. Citado na página 18.
- 25 SOZINOV, A. et al. Giant magnetic-field-induced strain in  $\text{Ni-Mn-Ga}$  seven-layered martensitic phase. *Applied Physics Letters*, v. 30, n. 10, p. 1746–1748, mar 2002. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 20.
- 26 MARIONI, M. A.; O'HANDLEY, R. C.; ALLEN, S. M. Pulsed magnetic field-induced actuation of  $\text{Ni-Mn-Ga}$  single crystals. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 19, p. 3966–3968, nov 2003. Citado na página 18.
- 27 MÜLLER, C. et al.  $\text{Ni}_{74}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_6$  alloys grown by molecular beam epitaxy on  $\text{GaAs}/\text{AlAs}/\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  (001). *Thin Solid Films*, v. 638, p. 298–304, 2017. Citado na página 18.

- 28 NECKEL, I. T.; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. Hexagonal  $\text{ni}_{38}\text{mn}_{28}\text{ga}_{34}$  alloy films grown on  $\text{gaas}(111)$ . *Intermetallics*, v. 67, p. 127–131, 2015. Citado na página 18.
- 29 O'HANDLEY, R. C. et al. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 4712, 2000. Doi: 10.1063/1.373136. Citado na página 19.
- 30 SCHAEFER, D. M. et al. Martensite transformations in  $\text{mn}_2\text{niga}$  thin films grown on  $\text{gaas}$  substrates. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 49, n. 465002 (7pp), 2016. Doi:10.1088/0022-3727/49/46/465002. Citado na página 20.
- 31 WEBSTER, P. J. et al. Magnetic order and phase transformation in  $\text{ni}_2\text{mnga}$ . *Philosophical Magazine Part B*, v. 49, n. 3, p. 295–310, 1984. Doi: 10.1080/13642817408246515. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 27.
- 32 MENDONÇA, A. A. et al. Giant magnetic-field-induced strain in  $\text{ni}_2\text{mnga}$ -based polycrystal. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 738, p. 509–514, 2018. Citado na página 20.
- 33 RANZIERI, P. et al. Achieving giant magnetically induced reorientation of martensitic variants in magnetic shape-memory  $\text{ni-mn-ga}$  films by microstructure engineering. *Advanced Materials*, v. 27, p. 4760–4766, 2015. DOI: 10.1002/adma.201502072. Citado na página 20.
- 34 FELSER, C.; HIROHATA, A. (Ed.). *Heusler Alloys - Properties, Growth, Applications*. [S.l.]: Springer Series in Materials Science, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 21, 23, 24 e 27.
- 35 COLLINS, B. A. et al. Structural and chemical ordering of heusler  $\text{co}_x\text{mn}_y\text{ge}_z$  epitaxial films on  $\text{ge}(111)$ : Quantitative study using traditional and anomalous x-ray diffraction techniques. *Physical Review B*, v. 92, n. 224108, 2015. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.224108. Citado na página 21.
- 36 LU, Q. H. et al. Thermal annealing and magnetic anisotropy of  $\text{nife}$  thin films on  $\text{n}^+\text{-si}$  for spintronic device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 394, p. 253–259, 2015. Http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.066. Citado na página 21.
- 37 ANNADURAI, A. et al. Stress analysis, structure and magnetic properties of sputter deposited  $\text{ni-mn-ga}$  ferromagnetic shape memory thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, p. 2797–2801, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- 38 TIAN, X. H. et al. Martensitic transformation, mechanical property and magnetic-field-induced strain of  $\text{ni-mn-ga}$  alloy fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 4081–4083, 2011. Citado na página 21.
- 39 RAJANIKANTH, A.; TAKAHASHI, Y. K.; HONO, K. Spin polarization of  $\text{co}_2\text{mnge}$  and  $\text{co}_2\text{mnsi}$  thin films with  $a_2$  and  $l_{21}$  structures. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 023901, 2007. Citado na página 21.
- 40 LÁZPITA, P. et al. Magnetic moment and chemical order in off-stoichiometric  $\text{ni-mn-ga}$  ferromagnetic shape memory alloys. *New Journal of Physics*, v. 13, n. 033039, 2011. Doi:10.1088/1367-2630/13/3/033039. Citado na página 21.

- 41 SHARMA, A.; MOHAN, S.; SUWAS, S. Development of bi-axial preferred orientation in epitaxial  $\text{NiMnGa}$  thin films and its consequence on magnetic properties. *Acta Materialia*, v. 113, p. 259–271, 2016. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.037](http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.037). Citado na página 21.
- 42 YAO, J. et al. Effect of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of  $\text{Ni-Mn-Ga-Gd}$  thin film. *Journal Alloys and Compounds*, v. 695, p. 1243–1247, 2017. Citado na página 21.
- 43 KART, S. O. et al. Dft studies on structure, mechanics and phase behavior of magnetic shape memory alloys:  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Physica Status Solid (a)*, v. 205, n. 5, p. 1026–1035, 2008. DOI 10.1002/pssa.200776453. Citado na página 21.
- 44 SAKON, T. Novel research for development of shape memory alloys. *Metals*, v. 8, n. 125, 2018. Doi:10.3390/met8020125. Citado na página 21.
- 45 WEBSTER, P. J. *The magnetic and chemical structures of the Heusler Alloys*. Tese (Doutorado) — Department of Physics - The University Sheffield, 1968. Citado 3 vezes nas páginas 22, 28 e 47.
- 46 BIRKHOLZ, M.; GENZEL, C. Thin film analysis by x-ray scattering. In: \_\_\_\_\_. [S.l.]: WILEY-VHC, 2006. cap. Residual Stress Analysis. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 35.
- 47 BARMAN, S. R.; BANIK, S.; CHAKRABARTI, A. Structural and electronic properties of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *PHYSICAL REVIEW B*, v. 72, n. 184410, 2005. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.184410. Citado na página 23.
- 48 ZAYAK, A. et al. Crystal structures of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  from density functional calculations. *Phase Transitions*, v. 78, p. 259–266, 2005. DOI: 10.1080/01411590412331316537. Citado na página 23.
- 49 GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, n. 39, p. 1–39, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- 50 HEUSLER, F. •. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, v. 12, n. 219, 1903. Citado na página 24.
- 51 HUME-ROTHERY, W.; POWELL, H. M. On the theory of super-lattice structures in alloys. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 91, p. 23 – 47, 1935. ISSN (Online) 2196-7105, ISSN (Print) 2194-4946, DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1935.91.1.23>. Citado na página 26.
- 52 TAKEUCHI, I. et al. Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads. *nature materials*, v. 2, mar 2003. Doi:10.1038/nmat829. Citado na página 27.
- 53 WEBSTER, P. J. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 32, p. 1221 – 1231, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 32.
- 54 JOHNSTON, G. B.; HALL, E. . Studies on the heusler alloys - i  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  and associated structures. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 29, p. 193–200, 1968. Citado na página 29.



- 55 ZIEBECK, K. R. A.; WEBSTER, P. J. A neutron diffraction and magnetization study of heusler alloys containing co and zr, hf, v or nb. *Phys. Chem. Solids*, v. 35, p. 1–7, •. Citado na página 29.
- 56 TAKAMURA, Y.; NAKANE, R.; SUGAHARA, S. Analysis of  $l2_1$  ordering in full-heusler  $co_2fe_{0.5}si_{0.5}$  alloy thin films formed by rapid thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 07B109, 2009. Citado na página 30.
- 57 SWANN, S. Magnetron sputtering. *Physics in Technology*, p. 67–75, 1988. Citado na página 39.
- 58 INC, A. I. *What is sputtering?* •. Disponível em: <<http://www.ajaint.com/what-is-sputtering.html>>. Citado na página 39.
- 59 DUNES, A.; POLLACK, G. *AJA Magnetron Sputter System Operation Manual*. [S.l.], 2006. Citado na página 39.
- 60 SIGMUND, P. Mechanisms and theory of physics sputtering by particle impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B-27, p. 1–20, 1987. Citado na página 39.
- 61 BOBZINA, K. et al. Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, p. 165–170, 2009. Doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.01.035. Citado na página 39.
- 62 KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, v. 56, p. 159–172, 2000. Citado na página 40.
- 63 LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON. •. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpm.br/>>. Citado na página 42.
- 64 MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, Dec 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>>. Citado na página 44.
- 65 INOMATA, K. et al. Site disorder in  $co_2fe(al, si)$  heusler alloys and its influence on junction tunnel magnetoresistance. *Physical Review B*, v. 77, n. 214425, 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.214425. Citado na página 52.
- 66 TEZUKA, N. et al. Tunnel magnetoresistance for junctions with epitaxial full-heusler  $co_2feal_{0.5}so_{0.5}$  electrodes with  $b2$  and  $l2_1$  structures. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 112514, 2006. Doi: 10.1063/1.2354026. Citado na página 52.
- 67 WANG, W. et al. Preparation and characterization of highly  $l2_1$  -ordered full-heusler alloy  $co_2feal_{0.5}si_{0.5}$  thin films for spintronics device applications. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 221912, 2008. Doi: 10.1063/1.2940595. Citado na página 52.
- 68 BARANDIARÁN, J. M. et al. Neutron and synchrotron studies of structure and magnetism of shape memory alloys. *Journal of Physics: Conference Series*, n. 663, 2015. Citado na página 52.
- 69 HAUKE, V. *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods*. 1ª. ed. [S.l.]: Elsevier, 2015. Citado na página 52.

- 70 BUCHELNIKOVA, V. D.; KHOVAILOB, V. V.; TAKAGI, T. The thermal expansion coefficient and volume magnetostriction of heusler  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n. 300, p. 459 – 461, 2006. Citado na página 53.
- 71 KOUROV, N. I. et al. Effect of alloying additions and atomic disordering on the physical properties of magnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -based shape memory alloys. *Technical Physics*, v. 57, n. 2, p. 207–213, 2012. Citado na página 53.
- 72 BUCHELNIKOVA, V. D.; KHOVAILOB, V. V.; TAKAGI, T. The thermal expansion coefficient and volume magnetostriction of heusler  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 459– 461, 2006. Citado na página 54.
- 73 KOUROV, N. I. et al. Effect of alloying additions and atomic disordering on the physical properties of magnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  based shape memory alloys. *Technical Physics*, v. 57, n. 2, p. 207–213, 2012. Citado na página 54.
- 74 SOMA, T.; SATOH, J.; MATSUO, H. Thermal expansion coefficient of GaAs and InP. *Solid State Communications*, v. 42, n. 12, p. 889–892, 1982. Citado na página 54.
- 75 HEDNERT, P. Thermal expansion of five selected optical glasses. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 56, n. 6, p. 311–312, June 1954. Citado na página 54.
- 76 KARABACAK, T. et al. Growth-front roughening in amorphous silicon films by sputtering. *Physical Review B*, v. 64, n. 085323, p. 1 – 6, 2001. Citado na página 56.
- 77 JAIN, P. et al. Surface roughness evolution in amorphous tantalum oxide films deposited by pulsed reactive sputtering. *Materials Research Society*, v. 749, n. W5.11, p. 1 – 6, 2003. Citado na página 56.
- 78 WEBELEMENTS. *WebElements: the periodic table on the web*. •. Disponível em: <<https://www.webelements.com/>>. Citado na página 57.